க. நூ. வெ. இ. வரிசை எண் — 251

அறிமுறை வேதியியல்

(இரண்டாம் புத்தகம்)

(பட்டப்படிப்புக்குரிய சிறப்புப் பாடம்)

ஆசிரியர்
திரு ஓ. ஆர். சூரியநாராயணன், எம்.ஏ.,
துணை இயக்குநர்,
கல்லூரிக் கல்வித் துறை,
சென்னை.

கல்லூரி நூல் வெளியீட்டு இயக்குநரகம்
தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition — October, 1970

D.C.P. No. 251

THEORETICAL CHEMISTRY—Major (Book II)

O. R. SURIANARAYANAN

Net Price Rs. 3–75

(No discount)

Printed by:
Giridhar Art Printers,
17 & 19, Badrian Street,
Madras-1.

அணிந்துரை

(திரு இரா.நெடுஞ்செழியன், தமிழகக் கல்வி-சுகாதார அமைச்சர்)

தமிழைக் கல்லூரிக் கல்வி மொழியாக ஆக்கிய [illegible] ஆண்டுகள் ஆகிவிட்டன. குறிப்பிட்ட சில கல்லூரிகளில் பி.ஏ., வகுப்பு மாணவர்கள் தங்கள் பாடங்கள் அனைத்தையும் தமிழிலேயே கற்றுவந்தனர். 1968ஆம் ஆண்டின் தொடக்கத்தில் புகுமுக வகுப்பிலும் (P.U.C.), 1969ஆம் ஆண்டிலிருந்து பட்டப் படிப்பு வகுப்புகளிலும் விஞ்ஞானப் பாடங்களையும் தமிழிலேயே கற்பிக்க ஏற்பாடு செய்துள்ளோம். தமிழிலேயே கற்பிப்போம் என முன்வந்துள்ள கல்லூரி ஆசிரியர்களின் ஊக்கம், பிற பல துறைகளிலும் தொண்டு செய்வோர் இதற்கெனத் தந்த உழைப்பு, தங்கள் சிறப்புத் துறைகளில் நூல்கள் எழுதித் தர முன்வந்த நூலாசிரியர்கள் தொண்டுணர்ச்சி இவற்றின் காரணமாக இத் திட்டம் நம்மிடையே மகிழ்ச்சியும் மன நிறைவும் தரத்தக்க வகையில் நடைபெற்றுவருகிறது. இவ் வகையில், கல்லூரிப் பேராசிரியர்கள் கலை, அறிவியல் பாடங்களை மாணவர்க்குத் தமிழிலேயே பயிற்றுவிப்பதற்குத் தேவையான பயிற்சியைப் பெறுவதற்கு மதுரைப் பல்கலைக் கழகம் ஆண்டுதோறும் எடுத்துவரும் பெருமுயற்சியைக் குறிப்பிட்டுச் சொல்லவேண்டும்.

பல துறைகளில் பணிபுரியும் பேராசிரியர்கள் எத்தனையோ நெருக்கடிகளுக்கிடையே குறுகிய காலத்தில் அரிய முறையில் நூல்கள் எழுதித் தந்துள்ளனர்.

வரலாறு, அரசியல், உளவியல், பொருளாதாரம், தத்துவம், புவியியல், கணிதம், பௌதிகம், வேதியியல், உயிரியல், வானியல், புள்ளியியல் ஆகிய எல்லாத் துறைகளிலும் தனி நூல்கள், மொழிபெயர்ப்பு நூல்கள் என்ற இரு வகையிலும் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் கல்லூரி நூல் வெளியீட்டு இயக்குநரகம் நூல்களை வெளியிட்டுவருகிறது.

இவற்றுள் ஒன்றான **'அறிமுறை வேதியியல்-II'** என்ற இந் நூல் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம் — கல்லூரி நூல் வெளியீட்டு இயக்குநரகத்தின் **251**ஆவது வெளியீடாகும். இதுவரை **286** நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன.

உழைப்பின் வாரா உறுதிகள் இல்லை; ஆதலின், உழைத்து வெற்றி காண்போம். தமிழைப் பயிலும் மாணவர்கள் உலக மாணவர்களிடையே சிறந்த இடம் பெறவேண்டும்; அதுவே தமிழன்னையின் குறிக்கோளுமாகும். தமிழ்நாட்டுப் பல்கலைக்கழகங்களின் பலவகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம் கலந்த நன்றி உரித்தாகுக.

இரா. நெடுஞ்செழியன்

பொருளடக்கம்

அறிமுறை வேதியியல்

(இரண்டாம் புத்தகம்)

13. ஸ்டீரியோ வேதியியல்—
ஒளி சுழற்றும் தன்மை

(Stereochemistry—Optical Activity)

ஐசோமெரிசம்

இரண்டும் அதற்கு மேற்பட்டும் உள்ள சேர்மங்கள், ஒரே மூலக்கூறு வாய்பாடு உடையனவாயிருந்து வெவ்வேறு ... ளமைப்பு உடையவையாக இருந்தால், அந்தச் சேர்மங்க... ஐசோமர்கள் எனப் பெயர். இம்மாதிரியான சம்பவ... ஐசோமெரிசம் என்று அழைப்பது வழக்கம். ஐசோமர்க... வேதியியல் குணங்களும் பௌதிகக் குணங்களும் ... வேறுனவையாதலால் அவைகளைக் கண்டறிவது சு... ஐசோமெரிசம் (Isomerism) பலவகைப்படும். அவை (a) சங்கி... தொடர் (Chain) ஐசோமெரிசம், (b) இட (Position) ஐ... மெரிசம், (c) செயல்புரி (Functional) ஐசோமெரி... (d) ஸ்டீரியோ (Stereo) ஐசோமெரிசம் என்பன.

(a) சங்கிலித் தொடர் ஐசோமெரிசம்

சங்கிலித் தொடரிலுள்ள கார்பன் அணுக்கள் அமைப்பி... வருவது இந்த ஐசோமெரிசம். பென்டேன் என்ற சேர்மத்... எடுத்துக்கொண்டால் மூன்றுவித ஐசோமர்கள் கிடைக்கும்.

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

பென்டேன்

$$CH_3-CH_2-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}}-CH_3$$

ஐசோபென்டேன்

$$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-C$$

நியோ
பென்டே...

மூலக்கூறிலுள்ள கார்பன் அணுக்கள் அதிகமாக அதிகமாக ஐசோமர்களின் எண்ணிக்கையும் அதிகமாகிறது. கீழேயுள்ள அட்டவணையில் அலிஃபேட்டிக் சேர்மங்களில் கிடைக்கப்பெறும் மொத்த ஐசோமர்கள் கொடுக்கப்பட்டிருப்பதைக் கண்டால் இது தெளிவாகும்.

அலிஃபேட்டிக் ஹைட்ரோகார்பன்

கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கை	மூலக்கூறு வாய்பாடு	அறிமுறையில் (Theoretical) ஐசோமரின் எண்ணிக்கை
4	C_4H_{10}	2
5	C_5H_{12}	3
6	C_6H_{14}	5
7	C_7H_{16}	9
8	C_8H_{18}	18
9	C_9H_{20}	35
10	$C_{10}H_{22}$	75
20	$C_{20}H_{42}$	366, 319
30	$C_{30}H_{62}$	4, 111, 846, 763

(b) இட ஐசோமெரிசம்

ஒரு சேர்மத்தில் பல்வேறு இடங்களில் செயல்புரி தொகுதியைப் புகுத்துவதால் ஏற்படும் ஐசோமெரிசம் இது. கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள 1-பூட்டேனல் (1-Butanol) என்ற சேர்மத்தில் —OH தொகுதி ஒன்றுவது கார்பனுடன் இணைந்து காணப்படுகிறது. இப்பொழுது —OH தொகுதி, கார்பன் 1-லிருந்து கார்பன் 2-க்கு எடுத்து இணைக்கப்பட்டால், 2-பூட்டேனல் என்ற ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது. OH தொகுதியை 3ஆவது கார்பனுடன் இணைத்தால் வேறு பூட்டேனல் வராது; மறுபடியும் 2-பூட்டேனல்தான் கிடைக்கும். ஆகையால், இரண்டு ஐசோமர்கள்தாம் மொத்தமாக உண்டு.

4 3 2 1
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—OH$

1- பூட்டேனல்

$CH_3—CH_2—CH(OH)—CH_3$

2-பூட்டேனல்

$CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_3$

2-பூட்டேனல்

(c) செயல்புரி ஐசோமெரிசம்

வெவ்வேறு விதமான செயல்புரி தொகுதிகள் (functional groups) கொண்ட சேர்மங்களில் இந்த ஐசோமெரிசம் காணப் படுகிறது. உதாரணமாக, ஈதைல் ஆல்கஹாலில் ஹைட்ராக்சில் தொகுதி இருக்கிறது. மிதைல் ஈதரில் மிதாக்சி ($-OCH_3$) தொகுதி இருக்கிறது. இரண்டுக்கும் பொதுவான வாய்பாடு C_2H_6O. இதுபோலவே அசெட்டோனும் புரோபியான் ஆல்டிஹைடும் செயல்புரி ஐசோமர்களாக விளங்குகின்றன. அசெட்டிக் அமிலமும் மிதைல் ஃபார்மேட்டும் இம்மாதிரி ஐசோமர்களே.

CH_3-CH_2-OH ஈதைல் ஆல்கஹால் ; CH_3-O-CH_3 மிதைல் ஈதர் — C_2H_6O

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ அசெட்டோன் ; $CH_3\cdot CH_2\cdot CHO$ புரோபியான் ஆல்டிஹைடு — C_3H_6O

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ அசெட்டிக் அமிலம் ; $H\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3$ மிதைல் ஃபார்மேட் — $C_2H_4O_2$

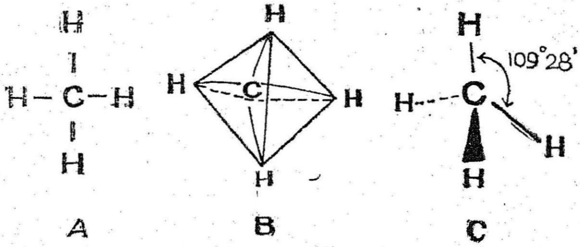
(d) ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசம்

மேலே சொன்ன மூன்று ஐசோமெரிசத்திலும் வேறுபட்டது இது. மேலே சொன்ன ஐசோமெரிசங்களில், சேர்மங்கள், தட்டையான காகிதத்தின்மேல் எழுதப்பட்டபொழுதே தெளிவாகத் தெரிந்தன. ஆனால், மூலக்கூறுகள் மற்றப் பொருள்களைப்போல் மூன்று அச்சுகளில் பரவியிருக்கும் கனபரிமாணம் கொண்டவை. கனபரிமாண அமைப்பின் வேறு

பாட்டால் உண்டாகும் ஐசோமெரிசமே ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசமாகும். மூலக்கூறு உள்ளமைப்பின் மூன்று அச்சுக் (Three dimensional) கனபரிமாண வேறுபாட்டிற்கும் வேதியியல் பண்பாட்டிற்கும் உள்ள உறவைப் பற்றிக் கூறும் இயலுக்கு ஸ்டீரியோ வேதியியல் (Stereochemistry) எனப் பெயர். ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசம் என்ற பெயரை முதலில் வழங்கியவர் விக்டர் மேயர் என்ற விஞ்ஞானி (1888ஆம் ஆண்டில்) ஆவார். ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசத்தினுள்ளேயே இருவித ஐசோமெரிசங்கள் உண்டு. 1. ஒளி சுழற்றும் ஐசோமெரிசம் (Optical isomerism); 2. வடிவ ஐசோமெரிசம் (Geometric isomerism). ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்களின் மூலக்கூறுகள் சீர்மையற்றவை (Molecular asymmetry). இம் மூலக்கூறுகள் முனைகொண்ட ஒளியின் தளத்தைச் (Plane of polarised light) சுழற்றும் தன்மையுடையவை. வடிவ ஐசோமர்கள் பெரும்பாலும் இரட்டைப் பிணைப்பைக் கொண்டவை. இவை முனைகொண்ட ஒளியின் தளத்தைத் திருப்பமாட்டா; ஆனால், கனபரிமாண அமைப்பில் (Spatial arrangement) தமக்கு உரித்தான இடத்தைப் பிடித்துக் கொள்ளும் தன்மையுடையவை.

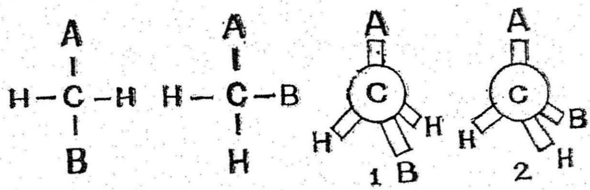
டெட்ரஹீட்ரல் கார்பன் (Tetrahedral Carbon)

ஜே. எச். வான்ட் ஹாஃப் என்பவரும் ஜே. ஏ. லெபல் என்பவரும், 1874-ல், தனித்தனியாக, கார்பன் அணுவின் நான்கு பிணைப்புகளும் அவற்றைச் சுற்றியுள்ள மானசிகமான டெட்ரஹீட்ரனின் நான்கு மூலைகளை நோக்கித் திசைகாட்டிக்கொண்டிருக்கும் என்ற கொள்கையை வெளியிட்டனர். மீதேனின் வாய்பாடு கீழே மூன்று விதமாகக் கொடுக்கப்பட்டிருப்பதைக் காணவும். A என்பது கெகூலே வாய்பாடு என்று அழைக்கப்படுகிறது. B-யும் C-யும் டெட்ரஹீட்ரல் அமைப்பாக வரையப்பட்டிருக்கின்றன. C-யிலுள்ள தடித்த கோடு தாளிலிருந்து வெளியில் நீட்டிக்கொண்டிருப்பதாகவும், புள்ளியுள்ள கோடு தாளின் உட்பக்கம் நீட்டிக்கொண்டிருப்பதாகவும் கொளல் வேண்டும். எலெக்ட்ரான் விளிம்பு விளைவு (Electron diffraction) சோதனையின் பயனாகக் கார்பன் பிணைப்புகளின் டெட்ரஹீட்ரல் அமைப்பு உறுதிப்படுத்தப்பட்டது. கார்பன் அணுவின் இரு பிணைப்புகளின் நடுவிலுள்ள கோணம் டெட்ரஹீட்ரனில் இருப்பது போலவே 109° 28′ ஆக இருக்கிறது என்பதும் தெரியவந்தது.



ஒளி சுழற்றும் ஐசோமெரிசம் (Optical Isomerism)

கீழே காட்டியிருக்கும் இரண்டு அமைப்புகளையும் ஒன்றின் மேல் ஒன்று வைத்தால் (Superimposing) சரியாக இருப்பதைக் காணலாம். பார்த்தால் வேறு மாதிரியாக இருப்பினும், C-A பிணைப்பை அச்சாக வைத்துக்கொண்டு இரண்டாவது அமைப்பைச் சுற்றினால், ஒன்றாவது அமைப்பைப் போலவே வந்துவிடுவதைக் காணலாம்.

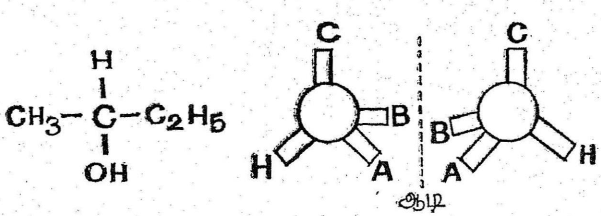


இந்த அமைப்பில் கார்பனைச் சுற்றிலும் A, B, H என்ற மூன்று வெவ்வேறு வகையான தொகுதிகள் இருக்கின்றன. இவை நடுவிலுள்ள கார்பனுடன் சேர்க்கப்பட்டிருக்கின்றன.

கார்பனை நடுவாகக் கொண்டு அதைச் சுற்றி நான்கு வெவ் வேறு தொகுதிகள் இருப்பதாகக் கொள்வோம். HABD என்ற நான்கு வெவ்வேறு தொகுதிகள் நடுவிலுள்ள கார்பனைச்சுற்றி இருக்கின்றன. பின்னே பார்க்கவும். ஒன்றை எப்படிச் சுழற்றி னாலும் இரண்டாவதுபோல் ஆகமுடியாது. இந்த இரண்டு அமைப்புகளில் ஒன்று மற்றொன்றின் ஆடிப் பிரதிபிம்பம். இவைகளை எதிர்வடிவங்கள் (Enantioners) என்றும் அழைப்பர். இவை இரண்டும் ஸ்டீரியோ ஐசோமர்கள். இவைகளை ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்கள் (Optical isomers)என்றும் கூறுவதுண்டு. இதில் ஓர் அமைப்பு முனைகொள் ஒளியை வலதுபுறமாகச் சுழற்றக்கூடியது (Dextro - rotatory); மற்றோர் அமைப்பு முனைகொள் ஒளியை இடதுபுறமாகச் சுழற்றக்கூடியது (Laevo-rotatory). இவ்விரண்டு ஐசோமர்களின் சம மூலக்கூறுக்

கலவைக்குச் சுழிமாய் கலவை (Racemic mixture) எனப் பெயர். இந்தக் கலவைகளால் ஒளியைச் சுழற்ற இயலாது. வேதிவினையின் உதவியால் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய ஐசோமரைச் சுழிமாய் கலவையாக ஆக்கலாம். இவ் வினைக்கு இடவலம்புரிச் சமநிலையாக்கல் (Racemization) எனப் பெயர்.

மேலே நடுவிலுள்ள புள்ளியிடப்பட்ட கார்பன் அணுவைச் சீர்மையற்ற கார்பன் அணு (Asymmetric carbon atom) என்று கூறுவதுண்டு. இதை நட்சத்திரப் புள்ளியாலும் சுட்டிக் காட்டலாம்.



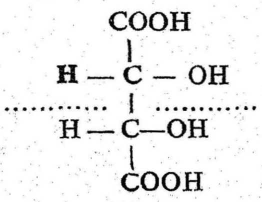
சீர்மையற்ற பொருள்கள் (Asymmetric Objects)

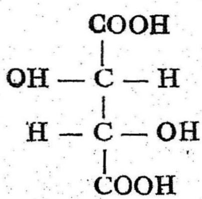
ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய பொருள்களில் முதலாவதாகக் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது படிகக் கல் (Quartz) ஆகும். இதைக் கண்டுபிடித்தவர் ஃபிரெஞ்சு நாட்டு விஞ்ஞானியான ஆர்கோ என்பவராவர். படிகக் கல்லின் முகங்கள் சீர்மையற்றவையாக இருக்கின்றன. இப் படிகக் கல்லில் முகங்கள் வலது பக்கமாகச் சாய்ந்தும், வேறு சிலவற்றில் இடது பக்கமாகச் சாய்ந்தும் இருக்கின்றன. இவை இரண்டு வகைகளையும் பிரித்து எடுத்துப் பார்த்ததில், ஒரே பக்கமாகச் சாய்ந்திருந்தவை ஒளியை ஒரு பக்கமாகச் சுழற்றுகின்றன, மற்றவை எதிர்ப் பக்கமாகச் சுழற்றுகின்றன என்பது தெரியவந்தது.

எப்பொழுதும் சீர்மையுள்ளவையாக இருக்கும் பொருள்கள் பந்து, கோப்பை போன்ற பொருள்களாகும்; எப்பொழுதுமே சீர்மையற்று இருக்கும் பொருள்கள் கை, பாதம், செருப்பு, கையுறை முதலிய பொருள்களாகும். சீர்மையுள்ள பொருள்களை இரண்டாக வெட்டினால் இரண்டு பாதிகளும் ஒரே மாதிரியாக இருக்கும். இவைகளைச் சீர்மைத் தளம் (**Plane of symmetry**) அல்லது சீர்மை மையம் (**Centre of symmetry**) உடையவை எனலாம். சீர்மையுள்ள பொருளை ஆடியின்முன் வைத்தால் அதன் பிம்பத்திற்கும் பொருளுக்கும் வேறுபாடு இராது. சீர்மையற்ற பொருளுக்குச் சீர்மைத் தளமும் இல்லை; சீர்மை மையமும் கிடையாது. உதாரணமாகச் செருப்பையோ,

கையுறையையோ சமமான இரண்டு பிரிவாக வெட்டமுடியாது. மேலும், ஆடியின்முன் அதை வைத்தால் அதன் பிம்பம் வலம் இடம் மாறித் தோன்றும். ஆகையால், பொருளும் பிம்பமும் ஒத்திருக்கமாட்டா. உதாரணமாக, வலதுகையை ஆடிமுன் காட்டினுல் அதில் காணும் பிம்பம் இடதுகையை ஒத்திருக்கிறது. ஆகையால், சீர்மையற்ற பொருள்கள் இரண்டு உருவங்களில் (வலதுபக்கமும் இடதுபக்கமுமாக) இருக்கும். ஒரு மூலக்கூறு சீர்மையுள்ளதாக இருக்கிறதா என்பதைக் காணப் பின் வரும் சீர்மைக் காரணங்களில் ஏதாவதொன்று இருக்க வேண்டும். (1) சீர்மைத் தளம் (Plane of symmetry); (2) சீர்மை மையம் (Centre of symmetry); (3) மாறிமாறி வரும் சீர்மை அச்சு (Alternating axis of symmetry).

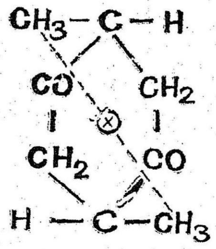
சீர்மைத் தளம்: இந்தத் தளம், மூலக்கூறை இரண்டாகப் பிரிக்கும்பொழுது ஒரு பாதி மற்றொரு பாதியின் ஆடிப் பிரதி பிம்பமாகத் தோன்றும். கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள மெசோடார்டாரிக் அமிலத்தையும் l-டார்டாரிக் அமிலத்தையும் எடுத்துக் கொண்டால், முதலாவது சேர்மத்தைச் சீர்மைத் தளம் பிரிக்கும் பொழுது ஒரு பகுதி மற்றொரு பகுதியின் பிம்பமாகத் தோன்றுகிறது. ஆனுல், l-டார்டாரிக் அமிலத்தில் இம்மாதிரி இரண்டு பிரிவுகள் ஏற்படவில்லை. கீழே கொடுத்திருக்கும் புள்ளிக் கோட்டைச் சீர்மைத் தளமாக எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும்.


மெசோடார்டாரிக் அமிலம் (சீர்மையுள்ளது)


l-டார்டாரிக் அமிலம் (சீர்மையற்றது)

சீர்மை மையம்: இது வாய்பாட்டின் நடுவிலுள்ள ஒரு மானசிகப் புள்ளி. இதிலிருந்து இரு கோடுகள் எதிர்த்திக்கை நோக்கி இழுத்தால் ஒரே மாதிரித் தொகுதிகளை அக் கோடுகள் சந்திக்கவேண்டும். அம்மாதிரிச் சந்தித்தால் அந்தச் சேர்மத்தில் சீர்மை மையம் உண்டு என்றே எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும். உதாரணமாக, டிரான்ஸ் டைமிதைல் டைகீட்டோ ஹெக்சா

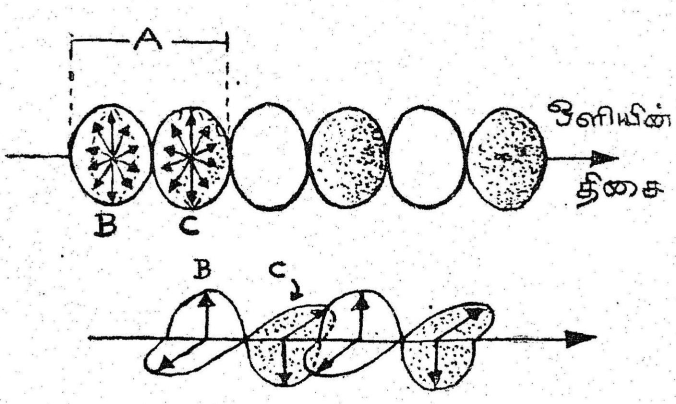
மெதிலீன் (Trans dimethyl diketo hexamethylene) இம்மாதிரியான சீர்மை மையம் கொண்டது.



குறிப்பு: மாறிமாறி வரும் சீர்மை அச்சுள்ள சேர்மங்கள் மிகச் சிலவே.

தளவிளைவுற்ற ஒளி (Plane Polarised Light)

ஒளி மின்காந்த அலைகளாலானது (Electromagnetic waves) இது. ஒளி புகும் ஊடகத்தின் வழியாக நேர்க் கோட்டுவழியில் செல்லும் தன்மையது. சாதாரண ஒளியில் இந்த மின்காந்த அலைத்தொடர் சிலிண்டர் வடிவில் சீர்மையுள்ளதாக இருக்கிறது,



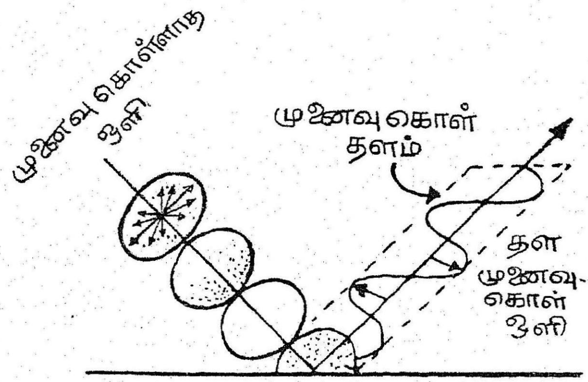
படம் 13 - 1

முனைகொள்ளாத ஒற்றை நிற ஒளி.

படத்தில் காட்டியபடி, ஒளி செல்லும் அச்சுக்குச் செங்குத்தாக ஒளி அலையின் மின்வெக்டார் எல்லாத் திக்குகளிலும் அதிர்கிறது. இதற்கு முனைகொள்ளாத ஒளி எனப் பெயர். ஏதாவது

இரண்டு மின்வெக்டாரை எடுத்துக்கொண்டு சுலபமான முறையில் ஒளி பரவுதல் கீழ்ப்படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது.

1808ஆம் ஆண்டில், மாலுஸ் என்ற ஃபிரெஞ்சு பௌதிக இயல் வல்லுநர், சாதாரண ஒளியை ஓர் ஆடியில் குறிப்பிட்ட கோணத்தில் எதிரொளி செய்தால் (Reflect), மீள்கதிரானது தளத்தில் அலைவுகொள்ளும் மின்காந்த அலைகள் கொண்டதாக இருக்கிறது என்ற பேருண்மையைக் கண்டறிந்தார். இதனைக் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள படத்தில் காண்க. இம்மாதிரி ஒரே



படம் 13 - 2

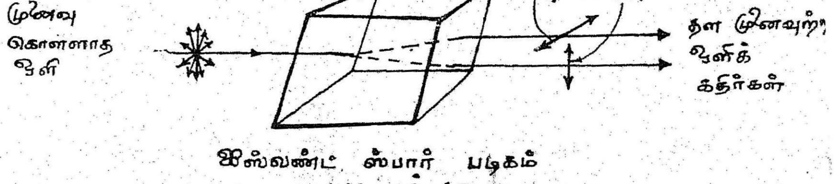
மீட்சியால் ஏற்படும் ஒளியின் தள முனை.

தளத்தில் முகடும் (Crest) பள்ளமும் (Trough) கொண்ட மின் காந்த அலைகளை முனைகொள் ஒளி என்று பெயரிட்டு அழைக்கிறார்கள். அந்தத் தளத்திற்குத் தளவிளைவின் தளம் (Plane of polarisation) எனப் பெயர்.

முனைகொள்ளாத ஒளியை (Unpolarised light) ஐஸ்லாந்து படிகத்தின் (படிகக் கால்சியம் கார்பனேட்) ஊடே செலுத்தினால் இரண்டு தளமுனை கொண்ட ஒளிகள் வெளிவருகின்றன. இவை இரண்டும் தளமுனை கொண்டவை. ஓர் ஒளியில் முனைகொள் தளம், இரண்டாவது ஒளியின் முனைகொள் தளத்திற்குச் செங்குத்தாக இருக்கும். இதைக் கண்டறிந்தவரும் மாலுஸ் என்பவரேயாவர்.

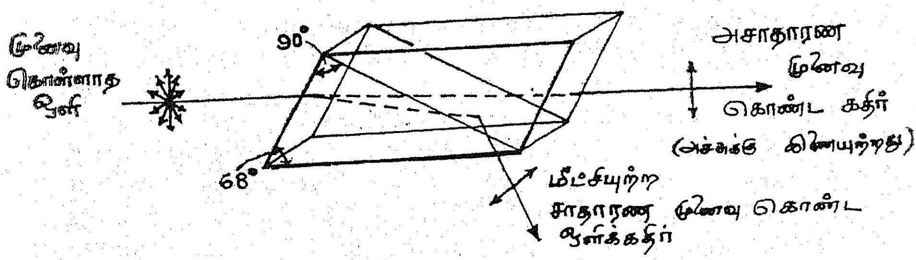
1828ஆம் ஆண்டில், வில்லியம் நைக்கல் என்ற எடின்பரோ விஞ்ஞானி, மேலே சொல்லப்பட்ட ஐஸ்லாந்து படிகத்தை ஒரு கோணத்தில் இரண்டாக வெட்டிப் பிறகு ஒட்டி, தளமுனை கொண்ட ஒளிகளில் இரண்டில் ஒன்றினை வேறு திசையில் திருப்பிவிட்டு, வெளிவரும் ஒளியை ஒரே தளத்தில் முனை கொண்ட ஒளியாகச் செய்தார். ஒட்டுவதற்குக் கானடா பால்சம் என்ற கோந்தைப் பயன்படுத்தினார். இந்த ஒட்டப்பட்ட படிகத்துக்கு நைக்கல் பட்டகம் (Nicol prism) எனப் பெயர். இதன் உதவியால் சுலபமாகத் தளமுனைகொள் ஒளியைப் பெறலாம். சமீப காலங்களில் சில படிகங்கள் ஒரு நிறத்தைமாத்திரம் காட்டும் பண்பைப் பெற்றிருக்கின்றன. இவைகளை ஒரு நிறம் காட்டும் படிகங்கள் என்று அழைப்பர். உதாரணம், டூர்மலின் படிகம், அணைவு உலோக சிலிகேட்டுகள் (Complex metallic silicates), குவினைன் பர்ஐயோடைடு சல்ஃபேட் முதலியன. இம் மாதிரியான பல படிகங்கள் கொண்டனவும், ஒரே சீரான முறையில் அடுக்கிவைக்கப்பட்டனவுமான பிளாஸ்டிக் தகடுகள் தளமுனைகொள் ஒளியைப் பெறப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இந்தப் பிளாஸ்டிக் தகடுகளைப் போலராய்டு தகடுகள் (Polaroid sheets) என்று அழைப்பர். இதன் வழியாக முனைகொள்ளாத ஒளியைச் செலுத்தினால், வெளிவரும் ஒளி தளமுனைகொள் ஒளியாக இருப்பதைக் காணலாம். கீழே உள்ள படங்களில், நைக்கல் பட்டகம் செய்யும் பணியினையும், இதே பண்பினைக் கொண்ட 'போலராய்டு தகட்டின்' பணியினையும் விரிவாகக் காணலாம்.

தளவிளைவியாகப் (Polariser) பயன்படும் நைக்கல் பட்டகத்தினாலும் போலராய்டு தகட்டினாலும் தளமுனைகொள் ஒளிகளைப் பெறமுடிகிறது என்பதைப் பார்த்தோம். ஏனென்றால்,



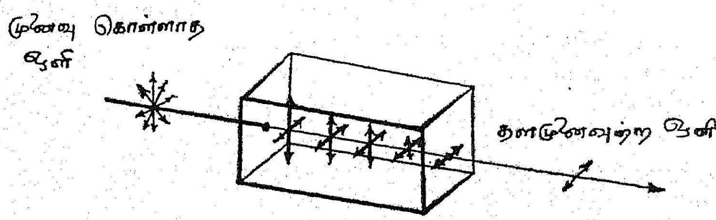
படம் 13-3a

ஐஸ்லண்ட் ஸ்பாரில் இரட்டை ஒளி விலகலும் தளமுனையும்.



படம் 13-3b

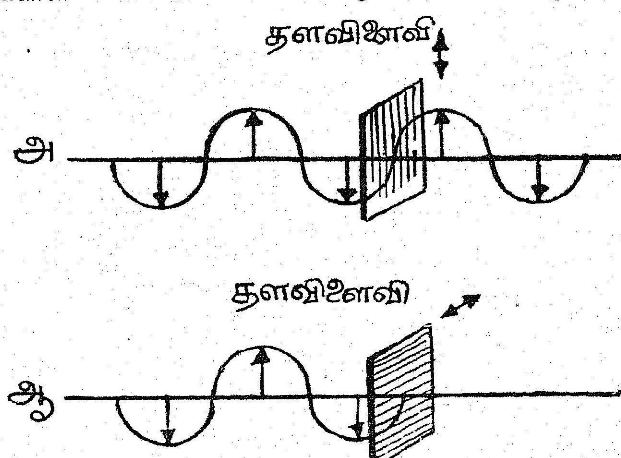
நைக்கல் படிகத்தால் தளவிளைவு.



படம் 13-3C

டைக்ராயிக் படிகத்தினால் உண்டாகும் தளமுனை.

இவை ஒரு தளத்தில் அலைவுகொள்ளும் அதிர்வுகளை மாத்திரமே அவைகளின் ஊடே செல்லவிடுகின்றன. அதுபோலவே



படம் 13 - 4

தளமுனை கொண்ட ஒளிக்கற்றைத் தளவிளைவியின் மூலம் ஊடுருவுதல்.

முன்னதாகவே தளமுனை கொண்ட தளமும் தளவிளைவியின் தளமும் ஒரே திசையிலிருந்தால் முழு ஒளியும் அதன் வழியே செல்ல அனுமதிக்கப்படும். இரண்டும் ஒன்றுக்கொன்று குறுக்கான திக்கிலிருந்தால் தளமுனைகொள் ஒளி அதன் வழியே செல்லாது (படம்-4). 0°-க்கும் 90°க்கும் நடுவில்இருந்தால் தளவிளைவு கொண்ட ஒளியின் சிறு பகுதியே தளவிளைவியின் வழியாகச் செல்ல அனுமதிக்கப்படும். ஆகையால், தளவிளைவியானது, ஒளியை விடும் ஒரு நீண்ட குறுகிய வெட்டுத்துவாரம் (Slit) போல் பயன்படுகிறது. இம்மாதிரிப் பயன்படுத்தப்படும் தளவிளைவியைப் பகுப்பான் (Analyser) எனக் கூறுவது வழக்கம்.

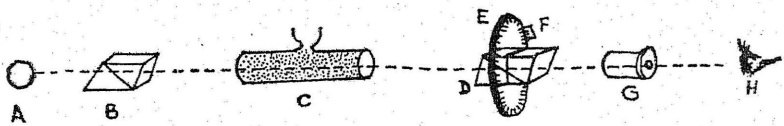
ஒளி சுழற்றும் தன்மை (Opitical Activity)

தூய்மையான படிகக் கல் தன்னூடே செல்லும் தளமுனை கொள் ஒளியின் தளத்தைச் சுழற்றும் ஆற்றல் உடையது என்பதைப் பற்றி முன்னதாகவே பார்த்தோம். இதை இரண்டு நைக்கல் பட்டகத்தைக் கொண்டு சோதிக்கலாம். ஒரு நைக்கல் பட்டகத்தை மற்றொரு பட்டகத்தின் குறுக்குத் திக்கில் இருக்கச் செய்ய வேண்டும். இதற்குக் குறுக்குறு நைக்கல் பட்டகங்கள் (Crossed nicol prisms) எனப் பெயர். இப்பொழுது ஒரு முனை கொள்ளாத ஒளியை இவ்விரு பட்டகங்களின்முன் வைத்து இந்தக் குறுக்குறு நைக்கல் அமைப்பின்வழியாக நோக்கிடில், ஒளி வெளிவராது. இரண்டு பட்டகங்களுக்கு நடுவில் படிகக் கல்லை வைத்தால் சிறிது ஒளி நைக்கலைத் தாண்டிக்கொண்டு வெளி வருகிறது. ஒரு நைக்கல் பட்டகத்தை மாத்திரம் மெதுவாகச் சுழற்றினால், ஒரு குறிப்பிட்ட கோணத்தில் முன் வெளிவந்த ஒளி, மறுபடியும் வருவதில்லை. இந்தக் கோணத்தை 'α' என்ற குறியீட்டால் குறியிடுகிறோம். இது சுழல் கோணம் (Angle of rotation) என்று அழைக்கப்படுகிறது. இரண்டு நைக்கல்களில் ஒளியின் அருகில் இருக்கும் நைக்கலைத் தளவிளைவி (Polariser) என்றும், மற்றொன்றைப் பகுப்பான் (Analiser) என்றும் கூறுவது வழக்கம். படிகக் கல்லை ஒளிவழியில் புகுத்தியவுடன் தளவிளைவுற்ற ஒளியின் தளம் சுழற்சியடைகிறது. இதனால் ஒளி, பகுப்பானுக்குச் செங்குத்தான திக்கிலிருந்து விலகுகிறது. ஆகையால்தான், சிறிது ஒளி ஊடுருவிச் செல்கிறது. பகுப்பானை α-கோணத்திற்குச் சுழற்றினால், ஒளியின் தளமும் பகுப்பானின் தளமும் குறுக்கே சரியாக 90°-க்கு வந்துவிடுகிறது. ஒளி மறுபடியும் தடைப்படுகிறது. படிகக் கல் ஓர் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடையது என்பதை இவ்வாறு நிரூபிக்கலாம்.

படிகங்களிலேயே இருவிதமான படிகங்கள் இருக்கின்றன. நாம் ஒளியைப் பார்த்துக்கொண்டிருக்கும்பொழுது அதன் தளத்தை வலதுபுறமாகத் திருப்பும் படிகக் கல்லை வலப்பக்கச் சுழற்றி (Dextro-rotatory) அல்லது d என்றும், மற்றொரு படிகம் இடப்பக்கம் சுழற்றுவதால் இடப்பக்கச் சுழற்றி (Leavo-rotatory) அல்லது l என்றும் பெயரிட்டிருக்கிறார்கள். முதலாவது வகையில் ஏற்படும் சுழற் கோணத்தை நேர்மறையாகவும் (Positive), இரண்டாவது வகைச் சுழற் கோணத்தை எதிர்மறையாகவும் (Negative) கணக்கிடுவது தற்போது அதிகமாகக் கையாளப்படும் வழக்கமாகும்.

போலாரிமீட்டர் (Polarimeter)

ஒளி சுழற்றும் தன்மையுள்ள பொருள்களால் ஏற்படும் தளவிலைவுற்ற ஒளியின் தளச்சுழற்சியின் சுழற் கோணத்தை அளக்கும் கருவிக்குப் போலாரிமீட்டர் எனப் பெயர். இக் கருவியின் அமைப்புக் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.



படம் 13-5

போலாரிமீட்டர்.

சோதனைச்சாலையிலும் ஆய்வுக்கூடங்களிலும் இருக்கும் போலாரிமீட்டர்களில் வெப்பநிலை மாறாமலிருக்க ஏதுவான சாதனங்கள் பொருத்தப்பட்டிருக்கும். கோணத்தையும் மிகத் துல்லியமாக வர்னியர்களின் துணைகொண்டு கணக்கிடலாம். ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய பொருள்களின் சுழற் கோணம் பொருளின் தன்மையோடு திடப்பொருளாயிருந்தால், அதன் கனமும் கரைசலாக இருந்தால், அதனுடைய அடர்வும் போலாரி மீட்டரில் வைக்கப்பட்டுள்ள கரைசலின் நீளமும், கரைப் பானின் தன்மை, வெப்பநிலை, பயன்படுத்தும் ஒற்றை நிற ஒளியின் அலைநீளம் முதலியவைகளைப் பொறுத்து இருக்கும். இந்த நிபந்தனைகளை உட்படுத்தித் தன்திருப்பு எண் (Specific rotation) என்ற அளவைக் கணக்கிடலாம். இது, எடுத்துக்

கொண்ட பொருளுக்குரியதாக உள்ளது. இது பொருளுக்குப் பொருள் மாறுபடும். கரைசலில் பொருளின் தன்திருப்பு எண்

$$(a)\ \lambda T = \frac{100 \times a}{1 \times C}$$

a — அளக்கப்பட்ட சுழற் கோணம்

T — கரைசலின் வெப்பநிலை

λ — ஒளியின் அலைவு நீளம்

l — கரைசலின் நீளம் டெசிமீட்டரில்

C — 100 மி. லிட்டரிலுள்ள கரையும் பொருளின் எடை

(உ-ம்)

(a) D-குளுகோஸ் $(a)^{20}{}_{D} = +\ 112{\cdot}2^\circ$ (C = 4; H_2O)

(b) 1, 2, 3, 4 டெட்ரா O-அசெட்டைல்—B—D-க்சைலோஸ்

$$(a)^{22}{}_{D} = -\ 24{\cdot}7^\circ\ (C = 5;\ CHCl_3)$$

D என்று கீழே எழுதப்பட்டுள்ளது பயன்படுத்தப்பட்ட ஒற்றை நிற ஒளியான சோடியம் D-கோட்டைக் குறிக்கிறது. அதன் அலைவு நீளம் λ = 5893 A°. (a) சேர்மம் வல்ப்பக்கச் சுழற்றி; (b) சேர்மம் இடப்பக்கச் சுழற்றி.

ஒளி சுழற்றும் தன்மையுள்ள அங்ககச் சேர்மங்கள்

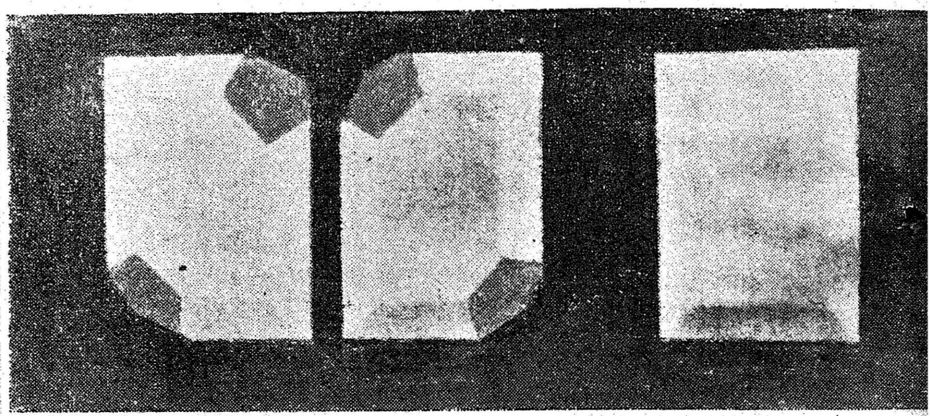
முதன் முதலில் அங்ககச் சேர்மங்களில் ஒளி சுழற்றும் தன்மையைக் கண்டறிந்த பையோ (Biot) என்பவர், அங்ககச் சேர்மத்தைக் கரைப்பானில் கரைத்தாலும் உருக்கினாலும் இத்தன்மை மாறாமலிருப்பதைக் கண்டார். அனங்ககச் சேர்மங்களில் உள்ள ஒளி சுழற்றும் தன்மை, படிக அமைப்பு இருக்கும் வரையில் இருக்கிறது. அனங்ககச் சேர்மத்தைக் கரைத்தாலோ, உருக்கினாலோ ஒளி சுழற்றும தன்மை மறைந்து விடுகிறது. இதிலிருந்து நாம் அறிந்துகொள்வது என்னவென்றால், அங்ககச் சேர்மங்களில் ஒளி சுழற்றும் தன்மை

உள்ளமைப்பைப் பொறுத்தது என்பதே. அனங்ககச் சேர்மங்களில் ஒளி சுழற்றும் தன்மை வெளிப்படிக அமைப்பைப் பொறுத்தது.

1848ஆம் ஆண்டில், தமது 26ஆம் பிராயத்தில், ஃபிரெஞ்சு வேதியியல் நிபுணர் லூயி பாஸ்ச்சர், திராட்சைச் சாராயத்தின் வண்டலிலுள்ள இரண்டு சேர்மங்களைச் சோதித்தார். அதில் ஒன்று பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் டார்ட்ரேட்டாகவும், மற்றொன்று சோடியம் அமோனியம் ரசிமிக் அமிலத்தின் உப்பாகவும் இருந்தன. அவைகளின் மூலமான டார்டாரிக் அமிலமும் ரசிமிக் அமிலமும் ஒத்த வேதியியல் பண்பு கொண்டவை; ஒத்த அமைப்புக் கொண்டவை. ஆனால், ஒளி சுழற்றும் தன்மையிலே வேறுவிதமாக இருக்கின்றன. டார்டாரிக் அமிலம் ஒளியை வலதுபக்கம் சுழற்றும் தன்மையது. $(\alpha)^{25}{}_{D} + 12$ (நீர்). ரசிமிக் அமிலம் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடையதல்ல என்பதையும் அவர் கண்டறிந்தார்.

டார்டாரிக் அமிலத்தின் உப்புகள் பலவற்றின் படிக அமைப்பைச் சோதித்துப்பார்த்ததில், அவையெல்லாம் ஒரே மாதிரியாக முகங்களில் மாறுதல்கொண்ட படிகமாக இருப்பதைப் பாஸ்ச்சர் அறிந்தார். ரசிமிக் அமிலம், ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்றதாக இருப்பதால், அதன் படிகங்களின் முகங்கள் மாறுதலில்லாத, பலவகையில் ஒத்த முகங்கள் கொண்டவையாக இருக்கலாம் என்றும் உணர்ந்தார். ஆனால், சோதித்துப்பார்த்ததில் அம்மாதிரி இல்லை. ரசிமிக் படிகங்களில் சில படிகங்கள் ஒரு பக்கம் மாறுதல் கொண்ட முகங்களை உடையனவாகவும், வேறு சில மேலே சொன்ன படிகங்களின் ஆடியின் பிம்பத்தை ஒப்ப வேறு பக்கத்தில் மாறுதல் கொண்ட முகங்களை உடையனவாகவும் இருந்ததை அறிந்தார். இவை இரண்டையும் வெவ்வேறாகப் பிரித்துப்பார்த்ததில், படிகத்தின் ஒரு பக்கத்தில் மாற்று முகங் கொண்டவை வலப்பக்கம் ஒளிச்சுழற்சி செய்யும் ஆற்றலுடையனவாயும், எதிர்மாறான மாற்றுமுகங் கொண்டவை ஒளிச் சுழற்சியை இடப்பக்கம் செய்யக்கூடியனவாயும் இருந்தன. இடது பக்கமுள்ள படிகங்களின் கரைசல்களின் தன்திருப்பு எண்ணும், வலது பக்கமுள்ள படிகங்களின் கரைசல்களின் தன்திருப்பு எண்ணும் ஒரே மதிப்புள்ளவையாக இருக்கின்றன. ஆனால், ஒன்று நேர்மறையாகவும் (+), மற்றொன்று எதிர்மறையாகவும் (—) இருக்கின்றன. இம்மாதிரியான இரண்டுவிதப் படிகங்களையும் சம மூலக்கூறு அளவில் கொண்ட கலவைக்கு ரசிமிக் கலவை அல்லது சுழிமாய் கலவை எனப் பெயர். இவை

இரண்டையும் பிரித்தெடுக்கும் முறைக்குப் 'பகுப்பு' (Resolution) என்றும் பெயரிட்டு அழைக்கிறார்கள். பாஸ்ச்சர், ரசிமிக் உப்பு களைப் படிகமாக்கிப் பிரித்தது 28°C-க்குக் கீழாதலால்தான், இம்மாதிரி இரண்டுவிதப் படிகங்கள் கிடைத்தன. 28°C-க்கு மேல் படிகமாக்கிப் பிரித்திருந்தால், ஒரேமாதிரியான படிக முகங்கள் கொண்ட படிகங்கள்தாம் பிரிந்திருக்கும். இந்த மாதிரி ஒரே மாதிரிப் படிக முகங்கொண்ட சேர்மத்தை ரசிமிக் சேர்மம் அல்லது ரசிமேட் என்று பெயரிட்டு அழைக்கிறார்கள். பாஸ்ச்சர், நான்காவது ஸ்டீரியோமெரிக் டார்டாரிக் அமிலம் ஒன்றையும் கண்டறிந்தார். இதற்கு மெசோடார்டாரிக் அமிலம் (Mesotartaric acid) எனப் பெயரிட்டார். எதிர்வடிவத் தன்மையுள்ள இரண்டு வித சோடியம்-அமோனியம் டார்டரேட் உப்புகளின் படிக உருவங்கள் கீழே தரப்பட்டுள்ளன.



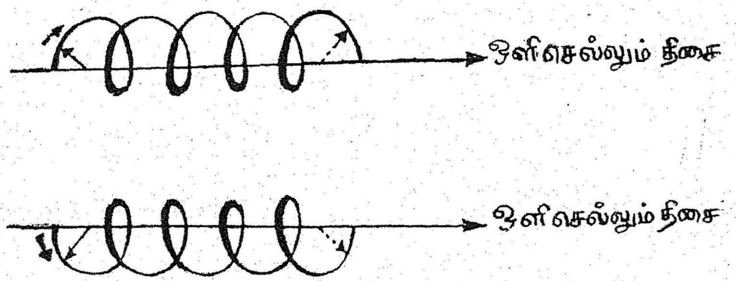
படம் 13 - 6

சோடியம்-அமோனியம் டார்ட்ரேட்டின் எதிர்வடிவங்கள்.

ஒளி சுழற்றும் தன்மை ஏற்படக் காரணம் (Cause of Optical Activity)

தளவிளைவுற்ற ஒளி, ஒன்றுக்கொன்று எதிர்ப்புறமாக வட்டமாகச் சுழலும் இரண்டுவித அலைச்சுருள்கள் கொண்ட இரண்டு வட்டத் தளவிளைவுற்ற ஒளிகள் கொண்டதாக (Circularly polarised light) இருக்கிறது. இதைப் பின்வரும் படத்தில் காணலாம். ஒன்றை வலது பக்கம் சுழலும் வட்டத் தளவிளைவுற்ற ஒளி என்றும், மற்றொன்றை இடது பக்கம்

சுழலும் வட்டத் தளவிளைவுற்ற ஒளி என்றும், இரண்டாகப் பிரித்துக் கூறலாம். ஒளி சுழற்றும் தன்மையையுடைய பொருளினூடே தளவிளைவுற்ற ஒளி செல்லும்பொழுது, வலது பக்க வட்டத் தளவிளைவுற்ற ஒளியின் வேகம், இடது பக்க வட்டத் தளவிளைவுற்ற ஒளியின் வேகத்தினும் மாறுபட்டது. மறுபடியும்



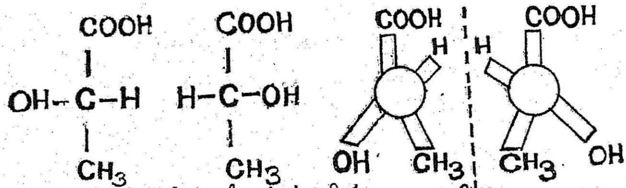
படம் 13-7

வலது-இடது வட்டத் தளவிளைவுற்ற ஒளியலைகள்.

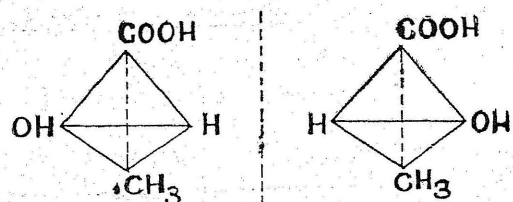
இவை இரண்டும் வெளியில் சேரும்பொழுது நமக்குத் தளவிளைவுற்ற ஒளி சுழற்சியடைந்ததுபோலத் தோன்றுகிறது. ஃபிரஸ்னெல் என்பவர், 1825ஆம் ஆண்டில், ஃபிரஸ்னெல் ராம்ப் (Fresnel rhomb) என்ற ஒருவகைப் பட்டகத்தில் தளவிளைவுற்ற ஒளியைப் பாய்ச்சி, அதை இரண்டு வட்டத் தளவிளைவுற்ற ஒளியாகப் பிரித்துக் காண்பித்தார். இச் சோதனை இக் காரணத்தை உறுதிப்படுத்துகிறது.

லாக்டிக் அமிலத்தின் ஐசோமெரிசம்

வான்ட் ஹாஃப்-லெபெல் கொள்கையின் அடிப்படையில், முதலாவதாக விவாதித்த ஒளி சுழற்றும் தன்மையுள்ள பொருள் லாக்டிக் அமிலமாகும். லாக்டிக் அமிலத்தில் சீர்மையற்ற கார்பன் அணு ஒன்று உள்ளது. அதைச் சுற்றிலும் CH_3, H, OH, COOH என்ற தொகுதிகள் இருக்கின்றன. இது d, l என்ற இருவித எதிர்வடிவங்களில் இருக்கிறது. புறவெளி மாதிரியமைப்பும் (Space model) கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது. இதில் ஒன்று மற்றொன்றின் ஆடியின் பிம்பமாகும். ஒன்று வலப்பக்கச் சுழற்றியான லாக்டிக் அமிலத்தையும், மற்றொன்று இடப்பக்கச் சுழற்றியான லாக்டிக் அமிலத்தையும் காட்டுகின்றன. இரண்டு சேர்மங்களின் சமமான எடையை எடுத்துக்கொண்டு கலவையாக்கி, கரைசலைப் போலாரிமீட்டரில் வைத்து ஒளிசுழற்றியை



d-லாக்டிக் அமிலம் l-லாக்டிக்அமிலம் ஆடி



d-வடிவம் ஆடி l-வடிவம்

டெட்ரஹீட்ரல் வடிவங்களில்
நடுக்கார்பன் குறிக்கப்படவில்லை

நோக்கிடில், ஒளிச்சுழற்சியே இல்லாமலிருப்பதைக் காணலாம். ஏனென்றால், d-வடிவம் ஒளியை ஒரு பக்கம் சுழற்ற எத்தனிக்கிறது; அதே சமயத்தில் l-வடிவம் ஒளியை எதிர்ப்பக்கம் சுழற்ற எத்தனிக்கிறது. இவை இரண்டும் ஒன்றுக்கொன்று ரத்து செய்துகொள்ளுகின்றன. ஆகையால்தான், இவைகளின் சமபங்குக் கரைசலில் ஒளிச்சுழற்சியே இல்லாமலிருக்கிறது. இந்தக் கலவைக்கு dl-கலவை அல்லது ரசிமிக் கலவை எனப் பெயர்.

d, l என்ற எதிர்வடிவங்கள் ஒளி சுழற்றும் தன்மையில் வலம்இடமாக இருப்பினும் பௌதிகக் குணங்களில் ஒன்றுபட்டவை. சுழற்றும் கோணமும் ஒரே மதிப்புடையதுதான். உருகுநிலை, கரைதிறன், இருமுனைத் திருப்புதிறன் முதலிய குணங்களில் இரண்டிற்கும் வேறுபாடில்லை. dl வடிவம் சற்று மாற்றுப் பௌதிகக் குணமுடையது. வேதியியல் குணங்களும் வினைவேகங்களும் ஒரே மாதிரி இருக்கின்றன.

பொருள்	உருகுநிலை	அடர்த்தி
d-லாக்டிக் அமிலம்	26°C	1·24
l-லாக்டிக் அமிலம்	26°C	1·24
dl-லாக்டிக் அமிலம்	18°C	1·24

செயற்கை முறையில் விளைந்த லாக்டிக் அமிலம் ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்றது. அசெட்டால்டிஹைடு, சையன் ஹைட்ரின் நீருடன் வினைபுரிந்து லாக்டிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

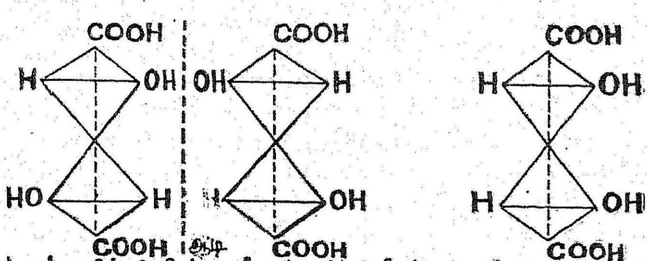
$$CH_3-CHO+HCN \longrightarrow CH_3\cdot CH(OH)CN \xrightarrow{H_2O} CH_3CH(OH)COOH$$

அசெட்டால்டிஹைடு அசெட்டால்டிஹைடு சையன் ஹைட்ரின் dl-லாக்டிக் அமிலம்

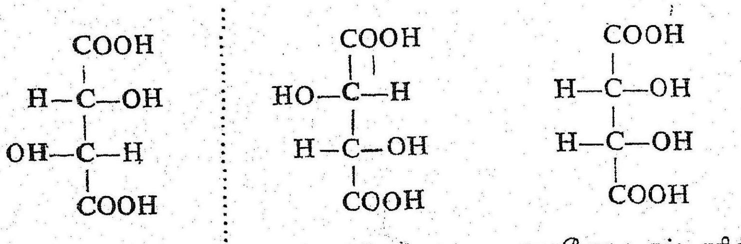
அசெட்டால்டிஹைடில் —CHO தொகுதியின் கார்பன் அணு, ஒரு பக்கத்தில் CH_3 தொகுதியையும் மற்றொரு பக்கத்தில் H தொகுதியையும் கொண்டதாக உள்ளது. டெட்ரஹீட்ரல் கார்பனின் மற்ற இரண்டு பிணைப்புகளும் ஆக்சிஜனால் நிரப்பப் பட்டுள்ளன. ஆகையால்தான், அந்த ஆக்சிஜனுடன் ஹைட்ரஜன் சையனைடு சேரும்போழுது சம அளவில் d-வடிவமும் l-வடிவமும் தரப்படுகின்றன. இது நீரால் பகுக்கப் பட்டு dl-லாக்டிக் அமிலம் உண்டாகிறது.

டார்டாரிக் அமிலத்தின் ஐசோமெரிசம்

டார்டாரிக் அமிலத்தில் இரு சீர்மைற்ற கார்பன் அணுக்கள் இருக்கின்றன. ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவைச் சுற்றிலும் C, H, OH, COOH என்ற அணுக்களோ, தொகுதிகளோ இருக்கின்றன. வான்ட் ஹாஃப்-லெபெல் கொள்கையின் படி அது நான்கு வடிவங்களில் இருக்கவேண்டும். இரண்டு வடிவங்கள் ஒளிச்சுழற்சியுடையவையாயும், மற்ற இரண்டு வடிவங்கள் ஒளிச்சுழற்சியற்றவையாயும் இருக்கின்றன.



d-டார்டாரிக் அமிலம் l-டார்டாரிக் அமிலம் மெசோ-டார்டாரிக் அமிலம்



d-அமிலம் l-அமிலம் மைசோ-டார்டாரிக் அமிலம்

ஆடி

ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய d-வடிவமும் l-வடிவமும் ஒன்றுக்கொன்று ஆடியின் பிம்பமாகும். ஒவ்வொரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவின் சுழற்சியும் $\pm a$ என்று எடுத்துக் கொண்டால்,

d-வடிவம்	l-வடிவம்	மெசோ வடிவம்	dl-வடிவம் (d-வடிவமும் l-வடிவமும் சேர்ந்த கலவை)	
$+a$	$-a$	$+a$	$+a$	$-a$
$+a$	$-a$	$-a$	$+a$	$-a$

d-டார்டாரிக் அமிலத்தில் இரண்டு வலம் சுழற்றும் சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களும், l-டார்டாரிக் அமிலத்தில் இரண்டு இடம் சுழற்றும் சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களும் அமைந்திருக்கின்றன. ஆனல், மெசோ வடிவ அமிலத்தில் ஒரு வலம் சுழற்றும் சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவும், ஓர் இடம் சுழற்றும் சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவும் சேர்ந்து ஒருங்கமைந்துள்ளன. ஆகவே, மெசோ வடிவத்தின் சுழற்சி பூஜ்யமாகும். இரண்டு கார்பன் அணுக்களும் சீர்மையற்று இருப்பினும் ஒளிச்சுழற்சியற்றனவாகவும் இருக்கின்றன என்பதைக் கவனிக்க வேண்டும். d - வடிவம், l - வடிவம், மெசோ வடிவம் இவை மூன்றும் டார்டாரிக் அமிலத்தின் புறவெளி அமைப்பின் மாற்றத்திஞல் ஏற்பட்ட ஐசோமர்கள் ஆகும். டயாஸ்டீரியோ ஐசோமர்கள் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட சீர்மையற்ற கார்பன்களைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளைக் கொண்ட சேர்மங்களில்மாத்திரமே காணப்படும். மெசோடார்டாரிக் அமில அமில அமைப்பில் ஒரு பாதி, மற்றொரு பாதியின் ஆடிப் பிரதிபிம்பமாகும். ரசிமிக் வடிவத்தில் d-வடிவமும் l-வடிவமும் ஒரே அளவில் கலந்திருப்பதால், சுழலும்

தன்மை ஒன்றுக்கொன்று ரத்து செய்துகொண்டு ஒளிச் சுழற்சியே இல்லாமலிருக்கிறது. இது வெளிப்புறமாக ஏற்பட்ட ஈடுகட்டுதலாகும். மெசோ வடிவத்தில் அதன் அமைப்பிலேயே ஒரு பாதி, மற்றொரு பாதியின் ஒளிச்சுழற்சியை அமைப்பினுள்ளேயே ஈடுகட்டிவிடுகிறது.

d-வடிவம், l-வடிவம், dl-வடிவம், மெசோ வடிவம் இவை நான்குமே ஒத்த வேதியியல் குணமுடையவையாக இருக்கின்றன. ஆனால், அவைகளின் பௌதிகக் குணங்கள் வேறுபட்டவை.

டார்டாரிக் அமிலம்	$(a)_D^{20}$	உருகு நிலை	அடர்த்தி	PKa	கரை திறன்
d - வடிவம்	+12°	170°C	1·76	2·93	139
l - வடிவம்	—12°	170°C	1·76	2·93	139
ரசிமிக் வடிவம்	0	206°C	1·679	2·96	206
மெசோ வடிவம்	0	140°C	1·666	3·11	125

இரண்டுக்கு மேற்பட்ட சீர்மையற்ற கார்பன்கள் கொண்ட சேர்மங்கள்

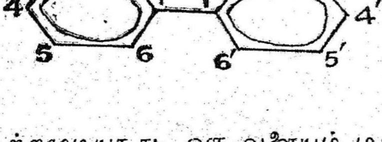
இரண்டு சீர்மையற்ற கார்பன்கள் கொண்ட சேர்மத்தில், ஒரு கார்பனைச் சுற்றியுள்ள தொகுதிகள் மற்றக் கார்பனைச் சுற்றியுள்ள தொகுதிகளினும் வேறுபட்டிருந்தால், நான்கு ஒளி சுழற்றும் ஸ்டீரியோ ஐசோமர்கள் இருக்கும். ஆனால், ஒரு சீர்மையற்ற கார்பனைச் சுற்றியுள்ள தொகுதிகளும், மற்றச் சீர்மையற்ற கார்பனைச் சுற்றியுள்ள தொகுதிகளும் ஒரேமாதிரி இருந்தால் இரண்டு ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்கள்தாம் இருக்கும் என்பதை டார்டாரிக் அமிலத்தின் மூலம் அறிந்தோம்.

இரண்டுக்கு மேற்பட்ட சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட மூலக்கூறுகள் 2^n ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்களைக் கொடுக்கும். n என்பது சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கையாகும். இவைகளில் மொத்த ரசிமேட்டுகள் $\frac{2n}{2}$ ஆகும். இம்மாதிரிச் சேர்மங்கள் சர்க்கரையிலும் புரோட்டீன் மூலக்கூறுகளிலும் காணப்படும்.

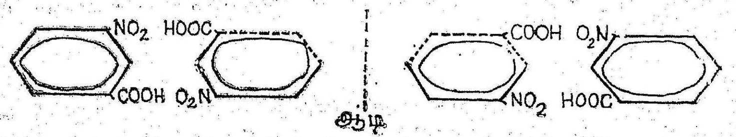
சீர்மையற்ற கார்பன் இல்லாத சேர்மங்களில் ஒளி சுழற்றும் தன்மை

இதுவரை ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைப் பெற்ற சேர்மங்களின் ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பற்றி அறிந்தோம். சீர்மையற்ற கார்பனைக் கொள்ளாத சேர்மமும் ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றிருக்கலாம். ஒரு சேர்மத்தின் அமைப்பையும் அதன் ஆடிப் பிம்பத்தையும் ஒரே பக்கமாக ஒன்றுக்குமேல் ஒன்று வைத்தால் அது ஒத்தில்லாவிடில் (Non-superimposability), அச் சேர்மம் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடையதாக இருக்கும் என்பதே அடிப்படை. இதன்படி, வலது கையுறைகள் (Gloves) கொண்ட ஒருபீப்பாய், வலது பக்கம் ஒளி சுழற்றும் தன்மை யுடையதாக இருக்கும். (இதை அளப்பதுதான் கடினம்.) ஏனென்றால், அதிலுள்ள மூலக்கூறுகளை ஒத்த வலது கையுறையை அதன் ஆடிப் பிம்பத்தின்மேல், மேல்பக்கம் ஒரே திக்கை நோக்கியிருக்கும்படி வைக்க முடியாது. அதேபோல், இடது கையுறைகள் நிரம்பிய பீப்பாய், இடது பக்க ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடையதாக இருக்கவேண்டும். இம்மாதிரியான சேர்மங்களும் உண்டு. உதாரணமாக, (a) O—O டைநைட்ரோ டைஃபினிக் அமிலம், (b) அல்லீன்கள், (c) ஸ்பைரேன்கள்.

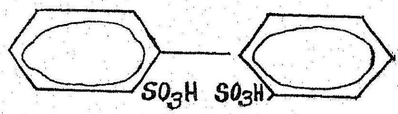
(a) **O—O′ டைநைட்ரோ டைஃபீனிக் அமிலம்** (O—O′ Dinitro Diphenic Acid): 1922ஆம் ஆண்டில், கிரிஸ்டியும் கென்னரும், O—O′ டைநைட்ரோ டைஃபீனிக் அமிலத்தின் இரண்டு ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்களைக் கண்டறிந்தார்கள். டைஃபீனல் சேர்மத்தில் 2, 6, 2′, 6′ இடங்களில் பெரிய பதிலீடுகள் இருப்பின், இரண்டு வளையத்தையும் சேர்த்திருக்கும் பிணைப்பை அச்சாக வைத்துக்கொண்டு இரண்டு பென்சீன்



வளையங்களும் சுற்றமுடியாது. ஒரு வளையம் மற்றொரு வளையத்திற்குச் செங்குத்தாக வந்து பிறகு சுற்றாமல் நின்றுவிட்டால், இதனால் அது ஓர் ஒளி சுழற்றும் ஐசோமராக ஆகிவிடுகிறது.

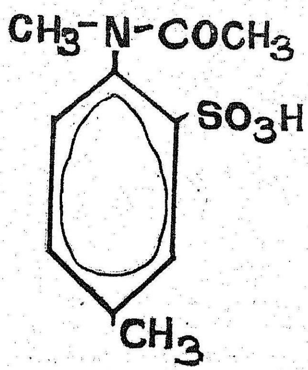


நைட்ரோ தொகுதியையும் கார்பாக்சி தொகுதியையும் நீக்கி விட்டால் ஒளி சுழற்றும் தன்மையும் மறைந்துவிடுகிறது. ஆர்த்தோ இடத்தில் சிறிய தொகுதிகளான —F அல்லது —NH_2 தொகுதியைப் பதிலீடு செய்தால் இம்மாதிரி ஒளி சுழற்றும் சேர்மம் கிடைப்பதில்லை. 2, 2′ 6, 6′ இந்த நான்கு இடங்களிலும் I-தொகுதியைப் பதிலீடு செய்தால் ஒளி சுழற்றும் சேர்மம் மறுபடியும் கிடைக்கிறது. ஏனென்றால், ஐயொடின் ஒரு பெரிய தொகுதி. மேலேயுள்ள ஒவ்வொரு பென்சீன் வளையத்திலும் இரண்டு இடங்களில் பதிலீடுகள் உள்ளன. ஆக, மொத்தம் நான்கு பதிலீடுகள் சேர்மத்தில் இருக்கின்றன. நான்கும் வேண்டுவதில்லை எனச் சமீபத்தில் செய்த சோதனைகளிலிருந்து தெரியவருகிறது. ஒவ்வொரு வளையத்திலும் ஆர்த்தோ இடத்தில் ஒரு பெரிய பதிலீடு இருந்தாலே போதுமானதாகும். உதாரணமாக, டைஃபீனைல் டைஆர்த்தோ சல்ஃபானிக் அமிலம் ஓர் ஒளி சுழற்றும் சேர்மமாக இருக்கிறது என்பதைச் சமீபத்தில் கண்டுபிடித்திருக்கிறார்கள்.

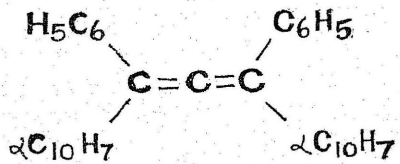


பதிலீடு செய்யப்பட்ட டாலுவின் சல்ஃபானிக் அமிலம் ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்களைக் கொடுக்கிறது.

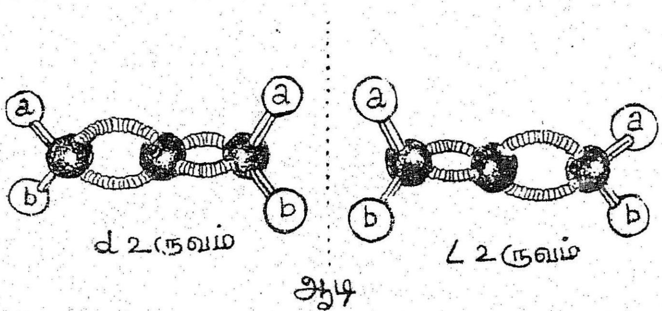
(உ-ம்)



(b) **அல்லீன்கள்** (Allenes) : அல்லீன்களில் இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புகள் இருக்கின்றன. இதனால் அவற்றி லுள்ள தொகுதிகள் சுலபமாகச் சுற்ற முடியாது. ஆகையால், அவை ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்களைக் கொடுக்கக்கூடியவை என வான்ட் ஹாஃப்,லேபெல் இருவரும் கொள்கையளவில் கூறியிருந் தனர். அதற்கேற்ப 1935ஆம் ஆண்டில் மெய்ட்லந்து, மில்ஸ்



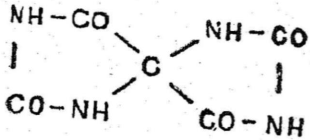
என்ற இரு விஞ்ஞானிகளும் டைஃபீனைல் α-நாப்தைல் அல்லீன் என்ற சேர்மம் ஒளி சுழற்றும் தன்மையை உடையது என்று கண்டுபிடித்தார்கள்.



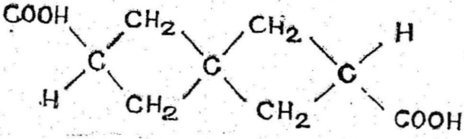
படம் 13 - 8

ஒளி சுழற்றும் அல்லீனின் மாதிரியமைப்பு.

(c) **ஸ்பைரேன்கள்** (Spiranes): 1902ஆம் ஆண்டில் ஆஸ்சென் என்பவர், முதன் முதலில், தகுந்த பதிலீடு செய்யப் பட்ட ஸ்பைரேன்கள் ஒளி சுழற்றும் தன்மை உடையவை என்பதைக் கண்டார். மூலக்கூறிலுள்ள ஓர் அணு இரண்டு வளையங்களுக்குப் பொதுவாக இருப்பின் அம் மூலக்கூறை யுடைய சேர்மத்தை ஸ்பைரேன் என்று அழைக்கிறார்கள். ஸ்பைரோ டைஹைடன்டாயின் என்பது ஒரு சாதாரண



ஸ்பைரேனாகும். மற்றொரு விதமான ஸ்பைரேனின் ஒளி சுழற்றும் ஐசோமரின் வாய்பாடாவது:



கார்பனல்லாத நான்கிணைதிறனுடைய தனிமங்களின் சேர்மங்களில் ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்கள் (Optical Isomerism in Other Quadrinated Compounds)

கரிமச் சேர்மங்களின் ஒளிச்சுழற்சிக்கு முக்கியக் காரணங்களில் ஒன்று, அதன் நான்கு இணைதிறன்களும் டெட்ராஹிட்ரன் முறையில் பரவியிருப்பதாகும். அதைப்போலவே வேறு எந்தத் தனிமமாவது நான்கு இணைதிறன்கள் கொண்டதாயும், அந்த நான்கு இணைதிறன்களும் அதன் சேர்மத்தில் டெட்ராஹிட்ரன் மூலைகளில் முறையாகப் பரவியிருப்பனவாயும் இருப்பின், அதன் சேர்மம் ஒளிசுழற்றும் ஐசோமர்களைக் கொடுக்கவல்லதாக இருக்கும். உதாரணம், அமோனியம் அயனி, அமீன் ஆக்ஸைடு, ஸ்டானோனியம் உப்புகள், சல்ஃபாக்ஸைடுகள் முதலியன.

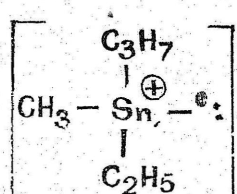
அல்லைல் - மிதைல் - ஃபினைல் - பென்சைல் - அமோனியம் ஐயோடைடு ஓர் ஒளி சுழற்றும் ஐசோமராகும். ஏனென்றால், அதிலுள்ள நான்கு பதிலீடுகளான அல்லைல், மிதைல், ஃபினைல், பென்சைல் என்ற நான்கு தொகுதிகளும், நடுவிலுள்ள நைட்ரஜனுடன் சமவலுப் பிணைப்பால் (Covalent bond) சேர்க்கப்பட்டுள்ளன. இதில் ஒளி சுழற்றும் தன்மையைக் கொடுப்பது சீர்மையற்ற நைட்ரஜனைக் கொண்ட அமோனியா அயனியாகும்.

$$\left[CH_2 = CH - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}} - CH_2 - C_6H_5 \right]^+ I^-$$

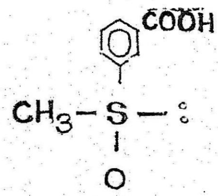
சில டெர்டியரி அமீன் ஆக்ஸைடு சேர்மமும் ஒளி சுழற்றும் தன்மை யுடையதாக இருக்கிறது. ஈதைல்-மிதைல்-ஃபீனைல்-அமீன் ஆக்ஸைடு என்பது ஓர் உதாரணம். இதிலும் நைட்ரஜனின் நான்கு இணைதிறன் பிணைப்புகளும் டெட்ரஹீட்ரன் அமைப்பில் உள்ளன.

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_2H_5 - N \longrightarrow O \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

டின், ஜெர்மேனியம், செலினியம், டெல்லூரியம் போன்ற தனிமங்களின் சில சேர்மங்களில் அந்தந்த தனிமத்தின் நான்கு பிணைப்புகளும் டெட்ரஹீட்ரல் மூலைகளை நோக்கியிருக்கின்றன. இதனால் இச் சேர்மங்கள் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடையவை யாக உள்ளன. இதுபோலவே சில சல்ஃபாக்சைடுகளும் ஒளி சுழற்றும் தன்மையை உடையவை. இவைகளில் சில சமயம் எலெக்ட்ரான் இரட்டையே ஒரு தொகுதிக்குப் பதிலாக நடுத் தனிமத்தைச் சுற்றியுள்ள பதிலீடாக உள்ளதைக் கீழே காணலாம்.



ஸ்டானோனியம் உப்பு



சல்பாக்சைடு

ரசிமிக் கலவையைப் பிரித்தல் (Resolution of Racemic Mixtures)

கையால் பிரித்தல் (Hand picking), வேதிமுறையால் பிரித்தல் (Chemical method), உயிர்வேதி முறையால் பிரித்தல் (Bio-Chemical method), பரப்புக் கவர்ச்சியால் பிரித்தல் (Absorption method) என்று பல முறைகளில் ஒன்றைப் பயன்படுத்தி ரசிமிக் கலவையைப் பிரிக்கலாம்.

(a) **கையால் பிரித்தல்:** இதைப் பாஸ்ச்சர் 1848-ல் பயன்படுத்தினார். ரசிமிக் கலவையினுடைய கரைசலின் கரைப்பானை

ஆவியாக்கினால் படிகங்கள் படியும். இந்தப் படிகங்களில் சிலவற்றின் முகங்கள் வலப்பக்கமாகத் திரும்பியும் (Dextro-hemihedral), மற்றவற்றின் முகங்கள் இடப்பக்கமாகத் திரும்பியும் (Laevo-hemihedral) இருக்கின்றன. சாதாரண நுண்ணோக்கி மூலம் இவைகளைக் கையால் பிரித்தெடுக்கலாம். பாஸ்ச்சர் என்ற விஞ்ஞானி, ரசிமிக் டார்டாரிக் அமிலத்தின் சோடியம் - அமோனியம் உப்புத் தயாரித்து, அதன் கரைசலை ஆவியாக்கிப் படிகமாக்கியதில், d-டார்ட்ரேட்டும் l-டார்ட்ரேட்டும் வெவ்வேறாக வெவ்வேறு படிக முகங்களுடன் பிரிந்தன. பிறகு தனியாகப் பிரித்தெடுத்து, ஒவ்வொன்றையும் பேரியம் உப்பாக மாற்றி, அந்த உப்பை நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்து, d-டார்டாரிக் அமிலத்தையும் l-டார்டாரிக் அமிலத்தையும் தனித்தனியாகக் கிடைக்கப்பெற்றார். சோடியம் -அமோனியம் டார்ட்ரேட்டை இடைநிலை வெப்பநிலையான (Transition temperature) 28°C-க்குமேல் படிகமாக்கிப் பிரித்தால் இருவிதப் படிகங்கள் தோன்றாமல் சோடியம்-அமோனியம்-ராசிமேட் என்ற ஒரே படிகம்தான் தோன்றும். ஆகையால், இம் முறையில் படிகமாக்கிப் பிரிக்கும்பொழுது வெப்பநிலையைச் சரிவரக் கவனிக்கவேண்டும்.

(b) **வேதி முறை:** சுழிமாய் கலவை ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய மற்றொரு சேர்மத்துடன் வினைபுரிந்து விளைபொருளைக் கொடுக்கும்பொழுது இரண்டு விதமான விளைபொருள்கள் கிடைக்கின்றன. ஒன்று ரசிமிக் கலவையிலுள்ள d-சேர்மத்தினுடையது; மற்றொன்று அக் கலவையிலுள்ள l-சேர்மத்தினுடையது. இரண்டு விளைபொருள்களும் வெவ்வேறு பௌதிகக் குணங்கள் (கரைதிறன், உருகுநிலை முதலியன) உடையனவாக இருப்பதால் அவற்றைப் பௌதிக முறையால் பிரிக்கலாம். பிறகு d-சேர்மத்தின் விளைபொருளிலிருந்து d-சேர்மத்தையும், l-சேர்மத்தின் விளைபொருளிலிருந்து l-சேர்மத்தையும் இரசாயன முறையால் பிரித்தெடுக்கலாம்.

உதாரணமாக, dl-டார்டாரிக் அமிலத்தை (ரசிமிக் அமிலம்) ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய ஆல்கலாய்டு புரூசைன் (Brucine) அல்லது குவினைனுடன் (Quinine) வினைபுரியச் செய்தால்,

dl-டார்டாரிக் அமிலம் + d-புரூசைன் ⟶ d-புரூசைன் d-டார்ட்ரேட் + d-புரூசைன் l-டார்ட்ரேட்

கிடைக்கும். இந்த இரண்டு டார்ட்ரேட்டுகளும் வெவ்வேறு கரைதிறன் உடையவையாதலால் இவை இரண்டும் பின்னப்

படிக முறையில் பிரிக்கப்படுகின்றன. ஒவ்வொன்றையும் தகுந்த அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்தால் d-டார்டாரிக் அமிலமும் l-டார்டாரிக் அமிலமும் தனித்தனியாகக் கிடைக்கின்றன.

d - புருசைன் d - டார்ட்ரேட்டு + ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம்
⟶ d - டார்டாரிக் அமிலம் + d - புருசைன் குளோரைடு

d - புருசைன் l - டார்ட்ரேட்டு + ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம்
⟶ l - டார்டாரிக் அமிலம் + d - புருசைன் குளோரைடு

இதுபோலவே உப்புமூலமான (Base) ரசிமிக் அட்ரினலினை (dl - adrenaline) d-டார்டாரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்து d - அட்ரினலினையும் l-அட்ரினலினையும் பிரித்தெடுக்கலாம். ரசிமிக் ஆல்டிஹைடை ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய ஹைட்ரஸினுடன் வினைபுரியச் செய்து d - ஆல்டிஹைடு வேருகவும் l - ஆல்டிஹைடு வேருகவும் பிரித்தெடுத்திருக்கிருர்கள். பிரைமரி அல்லது செகண்டரி அமீன்கள் ரசிமிக் வடிவத்திலிருந்தால் அவற்றை ஒளி சுழற்றும தன்மையுள்ள ஆக்ஸிமெதிலீன் காம்ஃபருடன் வினைபுரியச் செய்து வினை பொருளைப் பெற்று, பிறகு அதிலிருந்து d-அமீனையும் l-அமீனையும் பிரித்திருக்கிருர்கள்.

குறிப்பு : சில சமயங்களில் வினைபொருள்கள் நல்ல படிகமாக வருவதில்லை. ஆகையால், பின்னப் படிகமாக்கிப் பிரித்தலில் சிக்கல் ஏற்பட்டுத் தூய்மையான d ஆவது, l ஆவது கிடைப்பதில்லை.

(c) **உயிர் வேதிமுறை :** ஈஸ்ட்டு, பாக்டீரியா போன்ற நுண்ணிய உயிருள்ள பொருள்களை ரசிமிக் வடிவத்தின் குறிப்பிட்ட அடர்வு கொண்ட நீர்த்த கரைசலில் வைத்திருந்தால், இரண்டு எதிர்வடிவங்களில் ஒன்றை அது அழித்துவிடுகிறது; ஒன்றுமாத்திரமே அழியாமலிருக்கும். இம் முறையைப் பிரித்தல் (Resolution) என்று கூறுவது முற்றிலும் பொருந்தாது. ஏனெனில், d-வடிவம், l-வடிவம் இரண்டையும் இங்குப் பெறமுடியாது; ஒன்றை அழித்து மற்றொன்றையே பெற முடியும்.

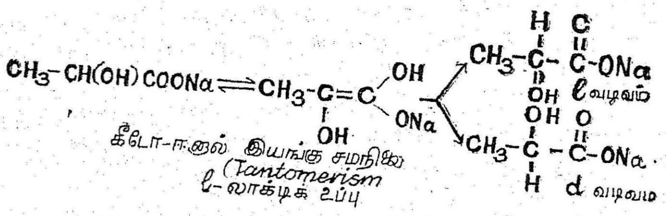
உதாரணமாக, dl-மாண்டலிக் அமிலத்தின் உப்புக் கரைசலில் பெனிசில்லியம் கிளாகம் (Penicillium glaucum) என்ற

நுண்ணிய உயிர்ப்பொருளைச் (Microorganism) சில மணிநேரம் வைத்திருந்தால் l-உப்பு அழிந்துவிடுகிறது; எஞ்சியிருப்பது d-உப்பு மாத்திரமே. அதே dl-மாண்டலிக் அமில உப்பில் சாக்கரோமைசஸ் எலிப்சாயிடியஸ் (Saccharomyces ellipsoideus) என்ற நுண்ணுயிர்ப் பொருளை வைத்திருந்தால் d-உப்பு அழிந்து விடுகிறது; l-உப்பே கடைசியில் தங்குகிறது. விடப்பட்ட ஐசோமரைப் பிரித்தெடுப்பது சற்றுக் கடினம். இம் முறையைப் பயன்படுத்திக் கொடுத்திருக்கும் சேர்மம் மெசோ வடிவமா அல்லது dl-வடிவமா என்பதை அறியலாம். இதற்கே இம்முறை பயன்படுத்தப்படுகிறது.

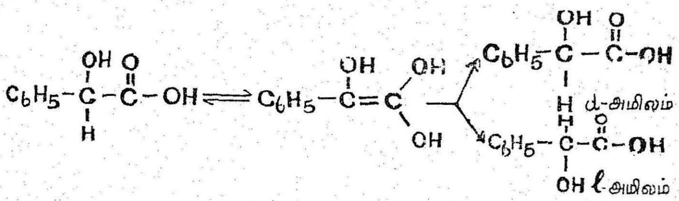
(d) **பரப்புக் கவர்ச்சியால் பிரித்தல்:** *1951ஆம் ஆண்டில்* பிராட்லியும் ஈஸ்டியும் இம் முறையை முதலில் கண்டறிந்தனர். d-மாண்டலிக் அமிலம் சுலபமாகக் கசீனினாலும் ஆட்டுரோமத்தினாலும் ஈர்க்கப்படுகிறது. அலுமினியம் ஆக்ஸைடைப் பயன்படுத்தியும் d-வடிவத்தையும் l-வடிவத்தையும் பிரிக்கலாம். ரசிமிக் சேர்மத்தைக் கரைசலாக்கிக்கொண்டு, நீண்ட உயரமான குழாயில் அலுமினாவை நிரப்பி அதன் வழியாகச் செலுத்தினால், வெவ்வேறு உயரத்தில் d-யும் l-ம் பரப்புக் கவர்ச்சியால் பிரிக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இதற்குக் குரோமோட்டோகிராஃபி முறை எனத் தனிப் பெயர் உண்டு.

இடவலம்புரிச் சமநிலையாக்கல் (Racemisation)

ஒளி சுழற்றும் தன்மையுள்ள சேர்மத்தை ரசிமிக் கலவையாக மாற்றுவதற்கு இடவலம்புரிச் சமநிலையாக்கல் எனப் பெயர். கொடுக்கப்பட்ட ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய சேர்மத்தின் பாதியை எதிர்வடிவமாக மாற்றுவதால் இது ஏற்படலாம். இம் மாற்றம் வெப்பநிலையால் தூண்டப்படுவதுடன் இரண்டு எதிர்வடிவங்களில் எது நிலையான தன்மையுடையது என்பதையும் பொறுத்ததாகும். சில ஒளி சுழற்றும் சேர்மங்கள் ரசிமிக் கலவையாகத்தான் இருக்கவல்லவை. சில தாமாகவே இடவலம்புரிச் சமநிலையாக்கிக்கொள்ளும் தன்மையுடையவை. உதாரணமாக, d-டார்டாரிக் அமிலத்தை ஒரு மூடப்பட்ட குழாயினுள் வைத்து வெப்பநிலையை அதிகரித்தால் ரசிமிக் கலவையாகிவிடுகிறது (dl). l-லாக்டிக் அமிலத்தை எரிசோடாவுடன் (Caustic soda) சூடுபடுத்தினால் ரசிமிக் கலவையாகிவிடுகிறது. இம் மாற்றத்தைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.



மாண்டலிக் அமிலமும் மேலே கூறியதுபோல் இயங்கு சமநிலை வழியாக இடவலம்புரிச் சமநிலையாக்கப்படுகிறது என்பதைக் கீழே காணலாம்.



இயங்கு சமநிலையின் வழியாக இடவலம்புரி மாற்றம் நடப்பது என்றால், ஹைட்ரஜன் அயனி அதில் முக்கியமான பங்கு கொள்ளவேண்டும். அதன் இடமாற்றமே இயங்கு சமநிலைக்கு முக்கியக் காரணமாகையால், இடவலம்புரிச் சமநிலை யாக்கலுக்கும் ஹைட்ரஜன் அயனியின் இடமாற்றமே முக்கியக் காரணமாயிருக்கவேண்டும். ஹைட்ரஜன் அணுவுக்குப் பதிலாக மீதைல் தொகுதி பதிலீடு செய்யப்பட்ட $C_6H_5C(CH_3)OH-COOH$ என்ற மாண்டலிக் சேர்மம், இடவலம்புரிச் சமநிலையாக்கலுக்கு உட்படவில்லையெனத் தெரிகிறது. ஆதலால், மேலே சொன்ன வழிமுறை சரியே. ஆகையால், இதில் ஹைட்ரஜன் அயனிக்கு முக்கியப் பங்கு உண்டு.

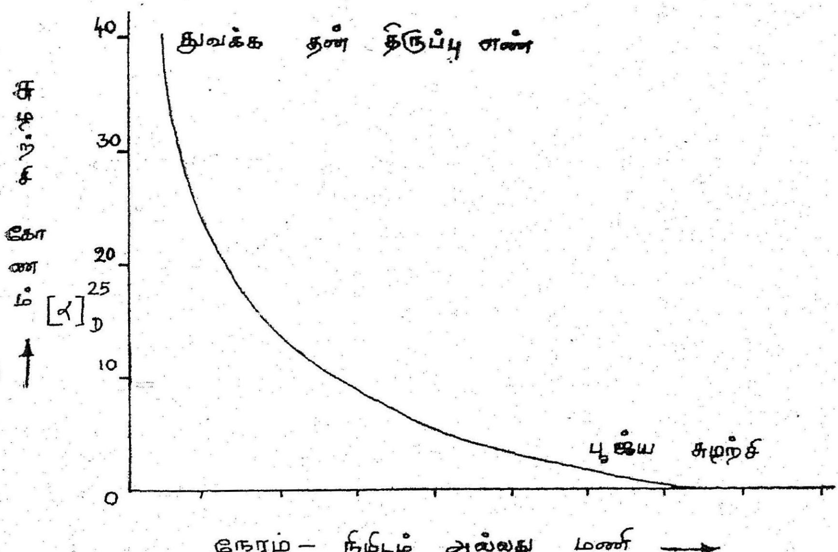
அநேக இடவலம்புரிச் சமநிலையாக்கல்களில் இயங்கு சமநிலைச் சேர்மங்கள் இல்லை. ஆகையால், மேலே சொன்ன காரணம் எல்லாச் சேர்மங்களுக்கும் பொருந்தாது என்பதையும் மனங்கொள்ள வேண்டும்.

மியூட்டா ரொட்டேஷன்

சில சேர்மங்களில் ஒளி சுழற்றும் அளவு, அதன் தோற்ற நேரத்திலிருந்து சிறிது சிறிதாக மாறி, ஒரு நிலையான சுழற்சி

அளவுக்கோ அல்லது பூஜ்யச் சுழற்சி அளவுக்கோ வருவதற்கு மியூட்டா ரொட்டேஷன் எனப் பெயர். இதைப் போலாரிமீட்டர் உதவியால் குறிப்பிட்ட நேரத்திற்கு ஒரு முறை அளந்து வரை படம் வரையலாம். இடவலம்புரிச் சமநிலையாக்கலில் மியூட்டா ரொட்டேஷன் ஒரு பகுதியாகும். இம்மாதிரி வரையப்பட்ட வரைகோடு இங்குக் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

உதாரணமாக, சாதாரணப் படிக உருவமுள்ள D-குளுகோஸ் தோன்றியவுடன் + 160°-லிருந்து குறைந்து + 53° என்ற



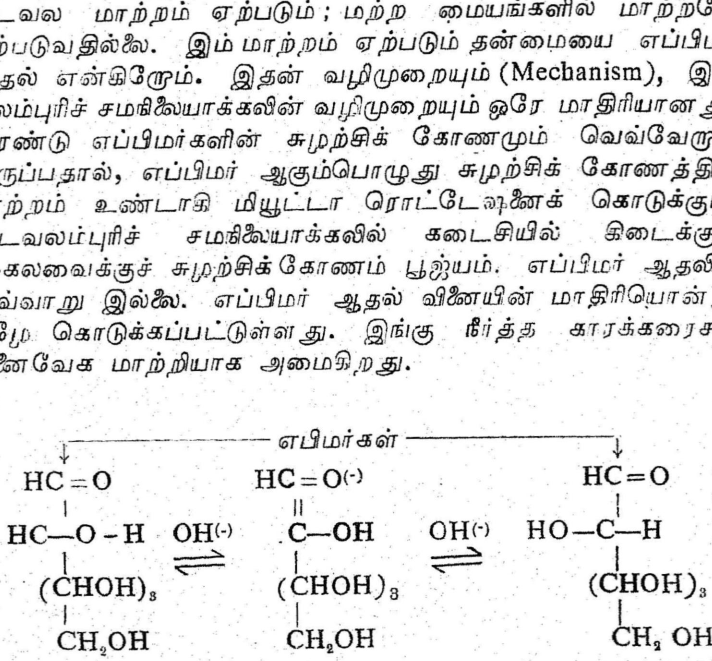
படம் 13-1

மியூட்டா ரொட்டேஷன்.

சுழற்சிக் கோணத்திற்கு நிலையாக வந்து நிற்கிறது. இது எதிர் வடிவம் உண்டாவதால் ஏற்படலாம். இம்மாதிரி மியூட்டா ரொட்டேஷனைப் பல சர்க்கரைகள் கொடுக்கின்றன. D-குளு கோஸ் αD-குளுகோஸ், βD-குளுகோஸ் என்ற இரண்டு ஐசோமர்களைப் பெற்றிருக்கிறது. முதலாவதன் சுழற்சி +160°; இரண்டாவதன் சுழற்சி + 19·8°. நீரில் D-குளுகோஸைக் கரைத்தவுடன் இவ்விரண்டு வடிவங்களும் ஒரு சமநிலைக்கு (Equilibrium) வந்துவிடுகின்றன. இச்சமநிலையில் உள்ள கலவை + 53° என்ற நிலையான தன்திருப்பு எண் சுழற்சியைக் கொடுக்கிறது.

எப்பிமர் ஆதல் (Epimerisation)

இதையும் இடவலம்புரிச் சமநிலையாக்கலின் பகுதியெனக் கொள்ளலாம். எபிமர்கள் (**Epimers**) ஸ்டீரியோ ஐசோமர்கள். இவைகளில் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட சீர்மையற்ற மையங்கள் இருக்கும். ஆனால், ஒரு சீர்மையற்ற மையத்தில்மாத்திரமே இடவல மாற்றம் ஏற்படும்; மற்ற மையங்களில் மாற்றமே ஏற்படுவதில்லை. இம் மாற்றம் ஏற்படும் தன்மையை எப்பிமர் ஆதல் என்கிறோம். இதன் வழிமுறையும் (Mechanism), இடவலம்புரிச் சமநிலையாக்கலின் வழிமுறையும் ஒரே மாதிரியானது. இரண்டு எப்பிமர்களின் சுழற்சிக் கோணமும் வெவ்வேறாக இருப்பதால், எப்பிமர் ஆகும்பொழுது சுழற்சிக் கோணத்தில் மாற்றம் உண்டாகி மியூட்டா ரொட்டேஷனைக் கொடுக்கும். இடவலம்புரிச் சமநிலையாக்கலில் கடைசியில் கிடைக்கும் **dl**-கலவைக்குச் சுழற்சிக் கோணம் பூஜ்யம். எப்பிமர் ஆதலில் அவ்வாறு இல்லை. எப்பிமர் ஆதல் வினையின் மாதிரியொன்று கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது. இங்கு நீர்த்த காரக்கரைசல் வினைவேக மாற்றியாக அமைகிறது.

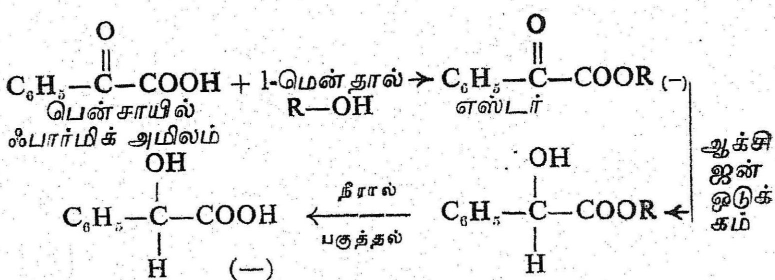


மாற்றம் ஏற்படும் சீர்மையற்ற கார்பன் (a) குளுகோஸ் — (×) சீர்மையற்ற கார்பன் அழிகிறது — மன்னோஸ்

சீர்மையற்ற சேர்மங்களின் தொகுப்பு (Asymmetric Synthesis)

சீர்மையுற்ற அமைப்பைக் கொண்ட சேர்மத்திலிருந்து ஒளி சுழற்றும் தன்மையுள்ள சேர்மத்தைத் தொகுக்கும் முறைக்குச் சீர்மையற்ற சேர்மங்களின் தொகுப்பு எனப் பெயர். சுழிமாய் கலவையிலிருந்து ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய **d**-வடிவத்தையும் l-வடிவத்தையும் பிரித்தெடுப்பதற்கு இப் பெயர் கொடுப்பதில்லை.

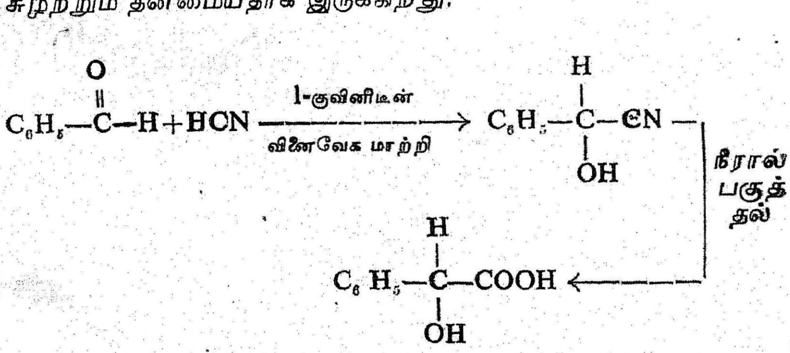
(a) பென்சாயில் ஃபார்மிக் அமிலத்தின் (C_6H_5-CO-COOH) ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கத்தால் மாண்டலிக் அமிலம் (C_6H_5CHOH-COOH)கிடைக்கப்பெறலாம். ஆனால், இந்தக் கிடைக்கப்பெற்ற அமிலம் ஒரு ரசிமிக் அமிலம்தான். ஒளி சுழற்றும் மாண்டலிக் அமிலத்தைப் பெறவேண்டுமானல் கீழ்க்காணும் தனி முறையைக் கையாள வேண்டும். இதற்குத்தான் சீர்மையற்ற சேர்மத் தொகுப்பு எனப் பெயர்.



l-மாண்டலிக் அமிலம்

மேலேயுள்ள வினையில் ஒளி சுழற்றும் ஆல்கஹாலை அமிலத்துடன் சேரச்செய்து எஸ்டராக்கியதால்தான் ஒளி சுழற்றும் மாண்டலிக் அமிலம் கிடைத்தது.

(b) இதற்குப் பதிலாக ஒளி சுழற்றும் சேர்மங்களை வினைவேக மாற்றியாகப் பயன்படுத்தினலோ அல்லது கரைப்பானகப் பயன்படுத்தினலோ தொகுப்பின் விளைபொருள் ஒளி சுழற்றும் தன்மையதாக இருக்கிறது.

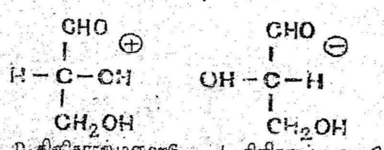


d - ஐசோமர்
(பெரும்பாலும்)

குறிப்பு: தசையில் காணப்படும் லாக்டிக் அமிலம் d-அமிலமாக உள்ளது. இயற்கையில் கிடைக்கும் கார்போ ஹைட்ரேட்டுகள் யாவும் வலம் சுழற்றும் சேர்மங்களாக உள்ளன. இயற்கையில் கிடைக்கும் ஆல்கலாய்டுகளில் பெரும் பாலானவை இடம் சுழற்றும் தன்மையுடையவை. புரோட்டீன் களும் அம்மாதிரியே இடப்புறம் சுழற்றும் தன்மையன. மேலே குறிப்பிட்டபடி சீர்மையற்ற சேர்மங்களின் (ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய) தொகுப்புக்கு மற்றோர் ஒளி சுழற்றும் சேர்மம் தேவைப்படுகிறது. அது இல்லாவிடில் ரசிமிக் கலவைதான் கிடைக்கும். முதலில் தாவர, பிராணி உலகத்தில் ஏதாவது ஒரு சேர்மம் ஒளி சுழற்றும் தன்மையதாக முதன்முதலில் தோன்றி யிருக்கவேண்டும்; அல்லது வட்டத் தளவிளைவுற்ற ஒளி (Circularly polarised light) ரசிமிக் கலவையின்மேல் கதிர் வீசுவதால் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுள்ள சேர்மம் ஏற்படலாம். உதாரணமாக, 2800-லிருந்து 3100A° அலைநீளமுள்ள வலது வட்டத் தளவிளை வுற்ற ஒளியின் கதிரை ரசிமிக் N, N-டைமிதைல்-α-அசிட்டோ புரோபியானமைடின்மேல் வீசினால், இடது பக்கமாக ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர் சிதைந்துவிடுகிறது. கடைசியில் சிதை யாமலிருப்பது வலது பக்கமாக ஒளி சுழற்றும் ஐசோமரே. இம்மாதிரி இயற்கையில் ஏற்படுவதன் காரணமாகவே இயற்கையில் அகப்படும் சேர்மங்கள் யாவும் ஒளி சுழற்றும் தன்மையனவாக உள்ளன போலும். ஆனால், நிச்சயமான காரணத்தைக் கூறமுடியாது.

ஸ்டீரியோ வேதியியலில் குறியீடுகள்

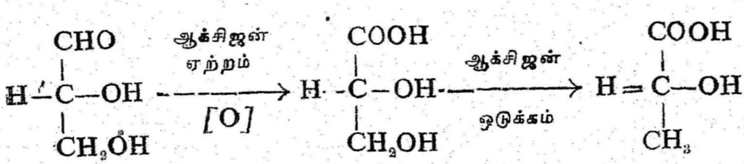
வலப்பக்கம் சுழற்றும் தன்மையை d என்றும், இடப்பக்கம் சுழற்றும் தன்மையை l என்றும் குறிப்பிடுவது முதன் முதலில் வழக்கமாக இருந்தது. அந்தக் குறியீடுகள் இப்பொழுது பயன் படுத்தப்படுவதில்லை. d-க்குப் பதிலாக (+) என்றும், l-க்குப் பதிலாக (—) என்றும் எழுதப்படுகின்றன. ஏனென்றால், D என்ற பெரிய எழுத்தும் L என்ற பெரிய எழுத்தும் மூலக்கூறின் அமைப்புக்கான குறியீடுகள் ஆகிவிட்டன.



D கிளிசரால்டிஹைடு L கிளிசரால்டிஹைடு

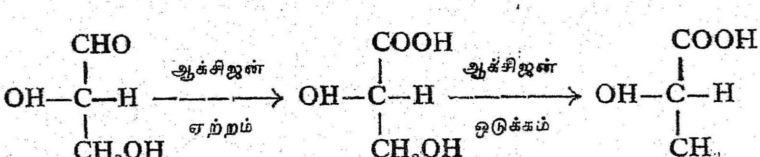
மேலே கொடுக்கப்பட்ட அமைப்புகள் கிளிசரால்டிஹைடு என்ற சேர்மத்திற்குரியன. D என்று குறிக்கப்பட்ட சேர்மத்தில் H இடப்புறமும் OH வலப்புறமும் எழுதப்பட்டுள்ளன. L என்று குறிக்கப்பட்ட சேர்மத்தில் H வலப்புறமும் OH இடப்புறமுமாக எழுதப்பட்டுள்ளன. இக் குறியீடுகளை முதலில் அளித்தவர் எமில் ஃபிஷர் (1891) ஆவர். இவற்றைச் சற்று மாற்றியமைத்தவர் ஹட்சன் (1949) என்பவராவர். D-கிளிசரால்டிஹைடு போல் Hஐ இடப்புறமும் OHஐ வலப்புறமும் உள்ள எல்லா ஒளி சுழற்றும் சேர்மத்திற்கும் D என்ற எழுத்தைச் சேர்மத்தின் பெயருக்கு முதலில் சேர்ப்பது வழக்கம்.

D (+) கிளிசரால்டிஹைடை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் கிளிசரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இந்த அமிலம் ஒளியை இடப் பக்கம் சுழற்றும் தன்மையுடையது. கிளிசரிக் அமிலத்தை ஆக்சிஜன் ஒடுக்கம் செய்தால் லாக்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. H, OH தொகுதிகளின் இடங்களில் மாற்றம் ஏற்படவில்லை யாதலால் இம் மூன்று சேர்மங்களும் D-வகுப்பைச் (Series) சேர்ந்தவை. இதைக் கீழே கொடுத்துள்ளவாறு எழுதலாம்.



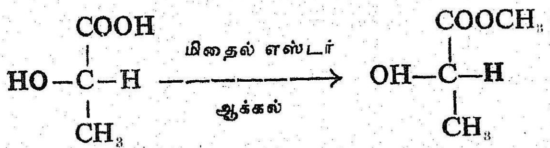
D(+) கிளிசரால்டிஹைடு | D(—) கிளிசரிக் அமிலம் | D(—) லாக்டிக் அமிலம்

L (−) கிளிசரால்டிஹைடை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் L (+) கிளிசரிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது; இதை ஆக்சிஜன் ஒடுக்கம் செய்தால் L (+) லாக்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. ஆனால், அது ஒளியை வலப்பக்கம் சுழற்றுகிறது. இதைக் கீழ்க்காணுமாறு எழுதலாம்.



L(—) கிளிசரால் டிஹைடு | L(+) கிளிசரிக் அமிலம் | L(+) லாக்டிக் அமிலம்

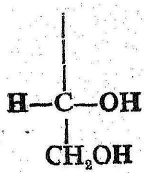
வலம் சுழற்றும் லாக்டிக் அமிலத்தில் மிதைல் எஸ்டர், ஒளியை இடப்பக்கம் சுழற்றுகிறது. ஆனால், H,OH இடங்களில் மாற்றமில்லை. ஆகையால், இந்த இரண்டு சேர்மங்களும் L-வகுப்பைச் சேர்ந்தவை.



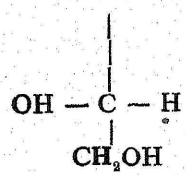
L (+) லாக்டிக் அமிலம் L (—) மிதைல் லாக்டேட்

சீர்மையற்ற கார்பன் ஒன்றுக்கு மேற்பட்டிருந்தால் குறியீடுகள்

வாய்பாட்டின் அடியிலுள்ள சீர்மையற்ற கார்பனில் சேர்க்கப்பட்டுள்ள H, OH தொகுதிகளையொத்து D-வகுப்பா, L-வகுப்பா என்பது குறிப்பிடப்படுகிறது.

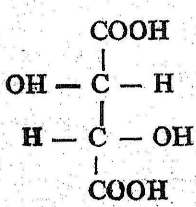


D-வகுப்பு

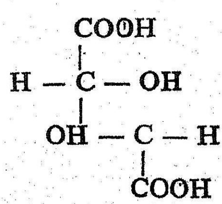


L-வகுப்பு

உதாரணமாக, வலப்பக்கம் ஒளி சுழற்றும் டார்டாரிக் அமிலம் L-வகுப்புக்குரியது; இடப்பக்கம் ஒளி சுழற்றும் டார்டாரிக் அமிலம் தன் அமைப்புப்படி D-வகுப்புக்குரியது.



D (—) டார்டாரிக் அமிலம்; பழைய பெயர் l-டார்டாரிக் அமிலம்



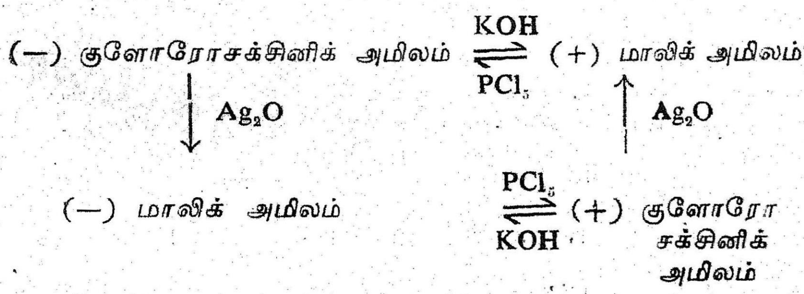
L (+) டார்டாரிக் அமிலம்; பழைய பெயர் d-டார்டாரிக் அமிலம்

குறிப்பு : 1951ஆம் ஆண்டில், ஜே. எம். பீஜ்வோட் என்பவர், (+) டார்டாரிக் அமிலத்தின் சோடியம்-ரூபிடியம் உப்பை X-கதிர் விளிம்பு விளைவால் (X-ray diffraction effect) ஆராய்ந்து ஒவ்வொரு தொகுதியின் இருப்பிடத்தையும் சரிவர ஆய்வுசெய்து பார்த்ததில், மேலே கொடுக்கப்பட்டுள்ள ஃபிஷர்-ஹட்சன் வகுப்புச் சரியென நிரூபிக்கப்பட்டது.

வால்டன் சுழிமாற்றம் (Walden Inversion)

வால்டன் என்ற ஜெர்மன் விஞ்ஞானி, ஒளிசுழற்றும் தன்மையுள்ள சேர்மங்களின் பதிலீடுகளை ஆராயும்போது, இந்தச் சுழிமாற்றத்தைக் கண்டறிந்தார். இம் மாற்றத்தில் ஒருபுறமாக ஒளியைச் சுழற்றும் சேர்மம் வினைபுரிந்து எதிர்ப்புறமாக ஒளியைச் சுழற்றும் மறுசேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

(—) குளோரோ சக்சினிக் அமிலம், பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் வினைபுரிந்து (+) மாலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. ஆனால், சில்வர் ஆக்சைடுடன் வினைபுரியும் போது (—) மாலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. (+) மாலிக் அமிலம் பாஸ்பரஸ் பென்டாகுளோரைடுடன் வினைபுரிந்து (—) குளோரோ சக்சினிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. சுழி மாற்றத்தை ஏற்படுத்தும் முக்கியக் கரணிகள் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடும் பாஸ்பரஸ் பென்டாகுளோரைடுமாகும் என்பது தெரிகிறது. சில்வர் ஆக்ஸைடு சுழிமாற்றம் செய்வதில்லை.



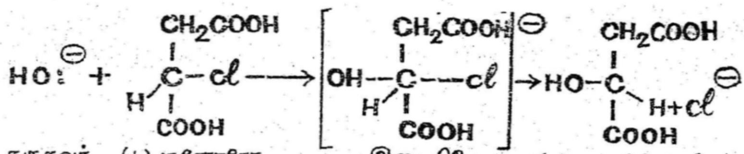
எமில் ஃபிஷர் என்ற விஞ்ஞானி, (+) அமினோ புரோபியானிக் அமிலத்தை சோடியம் ஹைபோபுரோமைடுடன் வினைபுரியச் செய்தார். அது சுழிமாற்றம் அடைந்து (—) α - புரோமோ புரோபியானிக் அமிலம் கிடைத்தது என்பதை அறிந்தார். அதேபோல் (—) α - அமினோ புரோபியானிக் அமிலம்,

சோடியம் ஹைறபோபுரோமைடுடன் வினைபுரிந்தால், சுழிமாற்றம் அடைந்து (+) α-புரோமோ புரோபியானிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$CH_3 \cdot CH(NH_2)-COOH$		$CH_3-CHBY-COOH$
(+) α-அமினோ புரோபியானிக் அமிலம்	NOBr ⟶	(−) α-புரோமோ புரோபியானிக் அமிலம்
↑ NH_3		↓ NH_3
(+) α-புரோமோ புரோபியானிக் அமிலம்	NOBr ⟵	(−) α-அமினோ புரோபியானிக் அமிலம்

சுழிமாற்றும் கரணிகள் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு, பாஸ்பரஸ் பென்டாகுளோரைடு, சோடியம் ஹைபோபுரோமைடு, ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் முதலியனவாகும். சில்வர் ஆக்சைடும் அமோனியாவும் ஒளிச் சுழிமாற்றத்தைக் கொடுப்பதில்லை. அநேக சுழிமாற்றும் வினைகளில் சுழிமாற்றம் முடிவு பெருமலிருப்பதால் ரசமிக் கலவைகள் கிடைக்கப்பெறுகின்றன. சுழிமாற்றம் என்ற வினை, பயன்படுத்தப்படும் கரணிகளையும், கரைப்பானையும், பதிலீடு செய்யப்படும் தொகுதியையும் பொறுத்ததாகும்.

வழிமுறை (Mechanism): சுழிமாற்றம் என்பது கடுங் காற்றில் குடையானது உட்பக்கம் வெளிப்பக்கமாக மடித்துக் கொள்ளுவதை ஒத்தது என்பர். இது ஒரு கருகவர் பதிலீட்டு வினை (Nucleophilic substitution reaction) ஆகும். OH^- அயனி ஒரு கருகவர் கரணி. அது எலெக்ட்ரான் அடர்வை அதிகமாகக் கொண்டது. ஆகையால், கருவை நாடும் இயல்பினது. இதை ஒரு SN_2 (Substitution nucleophilic second order) வினை எனலாம். வினைவேகம் $= k\,(RX)\,(Y)$. k மாறிலி; Y கருக்கவர் கரணி; RX சேர்மம். வேகமானது கருகவர் கரணியின் அடர்வுக்கும் சேர்மத்தின் அடர்வுக்கும் நேர்விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கிறது. எடுத்துக்கொண்ட சேர்மத்தைப் பின்னுலிருந்து Y தாக்குகிறது. ஒரே சமயத்தில் R—X பிணைப்பு முறிந்து R—Y பிணைப்பு ஏற்படுகிறது. கார்போனியம் அயனி தோன்றவில்லை. ஆனுல், கார்போனியம் அயனியைப்போன்ற ஓர் இடைநிலை (Transition state) தோன்றுகிறது. இம் மாற்றம் ஏற்படும்பொழுது சுழிமாற்றம் தானே ஏற்பட்டுவிடுகிறது. இதைப் பின்னே காண்க.



கருகவர் கரணி (+) குளோரோ சக்சினிக் அமிலம் இடைநிலை (−) மாலிக் அமிலம்

(+)குளோரோசக்சினிக் அமிலத்தில் குளோரின் அணுவுக்கு எதிர்ப்புறத்தில் $OH^{(-)}$ அயனி வந்து மோதி ஓர் இடைநிலையை உண்டாக்குகிறது. இதில் OH-தொகுதியும் Cl-தொகுதியும் நடுவிலுள்ள கார்பன் அணுவுக்குச் சமதூரத்தில் உள்ளன. நடுக் கார்பனின் பிணைப்புகள் இப்போது டெட்ரஹீட்ரலாக இருக்க வில்லை. OH-ம் Cl-ம் சரிவரக் கார்பனுடன் இணைக்கப்படவில்லை. ஆகையினால், அது புள்ளிக் கோட்டால் காட்டப்பட்டுள்ளது. OH-ம், Cl-ம், C-ம் ஒரே கோட்டில் உள்ளன. H, COOH, CH_2 COOH என்றதொகுதிகள் நடுக்கார்பனின் தளத்திலேயே (Plane) உள்ளன. ஆனால், இந்தத் தளம் OH...C...Cl தளத்திற்கு 90°-ல் செங்குத்தாக உள்ளது. இப்பொழுது திடீரென்று குளோரின் நீக்கப்பட்டு OH தொகுதி நடுக்கார்பனுடன் சேர்க்கப்படுகிறது. அதுபோதே டெட்ரஹீட்ரன் அமைப்பும் வந்துவிடுகிறது. இதனால் விளைபொருள் ஒளி சுழற்றும் தன்மையதாக உள்ளது. இந்த வினையில் தொகுதிகள் இடமாற்றமடைந்து சேர்மம் சுழிமாற்றமடைந்துள்ளது.

வினாக்கள்

1. ஒளி சுழற்றும் தன்மை என்றால் என்ன? அமைப்புக்கும் ஒளி சுழற்றும் தன்மைக்கும் உள்ள உறவை விவரிக்க.

2. ஸ்டீரியோ வேதியியலில் வான்ட் ஹாஃப்-லெபெல் கொள்கையின் முக்கியத்துவத்தைப் பற்றி விரிவாக எழுதுக.

3. அல்லீன், ஸ்பைரேன்களில் உள்ள ஐசோமரிசத்தை விளக்குக.

4. சீர்மையற்ற கார்பன் அணு என்றால் என்ன? ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவைக் கொண்ட சேர்மங்களின் ஐசோமெரிசத்தை விளக்குக.

5. டார்டாரிக் அமிலத்தின் ஸ்டீரியோ வேதியியல் பற்றி விளக்கி எழுதுக.

6. குறிப்பு எழுதுக: (a) மியூட்டாரொட்டேஷன்; (b) எபிமர் ஆதல்; (c) டைஃபீனைல் விளைபொருள்களில் ஒளி சுழற்றும் ஐசோமெரிசம்.

7. டார்டாரிக் அமிலத்தில் எவ்வளவு ஐசோமர்கள் உள்ளன? அவைகளைக் கண்டுபிடிப்பது எப்படி?

8. குறிப்பு எழுதுக: (a) சீர்மையின் அம்சங்கள்; (b) சீர்மையற்ற சேர்மங்களின் தொகுப்பு; (c) இடவலம்புரிச் சமநிலையாக்கல்.

9. கார்பனைத் தவிர மற்றத் தனிமங்களின் சேர்மங்களில் ஒளிச்சுழற்சி பற்றி எழுதுக.

10. வால்டன் சுழிமாற்றம் என்றால் என்ன? அதன் வழிமுறையை விவரிக்க.

11. டார்டாரிக் அமிலத்தின் ஐசோமர்களைப் பிரித்தெடுப்பது எப்படி? மெசோ டார்டாரிக் அமிலத்தின் அமைப்பையும் விவரிக்க.

12. 'சீர்மையற்ற கார்பன் அணு' இல்லாத சில சேர்மங்களிலும் ஒளிச்சுழற்சி உண்டு என்பதை உதாரணத்துடன் விளக்குக.

13. ரசிமிக் கலவைகளைப் பிரித்தெடுத்தல் என்பதைப் பற்றி விளக்கமாக எழுதுக.

14. பேயரின் நிலைதிரிபு கொள்கை—வடிவ ஐசோமெரிசம்—கொள்ளிடத் தடை

(Baeyer Strain Theory—Geometric Isomerism —Steric Hindrance)

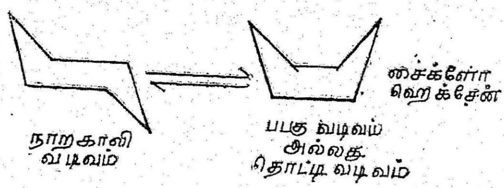
1879ஆம் ஆண்டிற்குமுன் வளையத்தில் ஐந்து அல்லது ஆறு உறுப்புகள் கொண்ட சேர்மங்களைத் தவிர மற்றச் சேர்மங்கள் கண்டுபிடிக்கப்படவில்லை. 1880ஆம் ஆண்டிற்கும் 1885ஆம் ஆண்டிற்கும் நடுவில், வில்லியம் பர்க்கின் ஜூனியர் என்ற வேதியியல் நிபுணர், சைக்ளோ புரோபேன், சைக்ளோ பூட்டேன் முதலிய சேர்மங்களைக் கடினப்பட்டுத் தொகுத்தார் (Synthesised). இவை சைக்ளோபென்டேனையும் சைக்ளோஹெக்சேனையும் விட அதிக ஊக்கமாக வினைபுரியும் சேர்மங்களாகும். ஆகையால், இவைகளைச் சற்றுக் குறைந்த நிலைத்தன்மை உடையவை எனலாம். நிலைத்தன்மையில் (Stability) வளையச் சேர்மங்களுக்குள் இருக்கும் வேறுபாட்டை விளக்க, பேயர் என்ற ஜெர்மன் விஞ்ஞானி, 1885ஆம் ஆண்டில் நிலைதிரிபு (Strain) கொள்கையை வெளியிட்டார். கார்பனுடைய டெட்ரஹீட்ரல் கோணம் 109·5° ஆகும். சைக்ளோபென்டேனில் உட்கோணம் சற்றேறக்குறைய இம் மதிப்பையே உடையது. ஆகையால்,

$$\text{கோணம் } a = \frac{180 \times (n-2)}{n}$$

n என்பது வளையத்திலுள்ள பக்கங்களின் எண்ணிக்கை

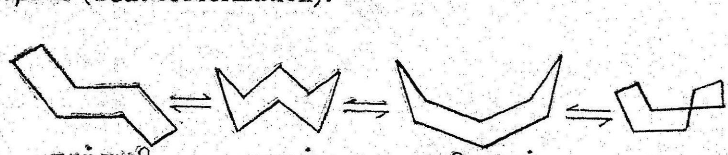
n ஐந்தாக இருக்கும்போது $a = \frac{180 \times 3}{5} = 108.°$ இச் சேர்மத்தின் நிலைதிரிபு குறைவு. சைக்ளோ ஹெக்சேனில் இந்தக் கோணம் 120° ஆகும். இதுவும் டெட்ரஹீட்ரல் கோணத்திற்குச் சமீபமாதலால் இந்தச் சேர்மத்திலும் நிலைதிரிபு குறைவு என்று பேயர் நினைத்தார். அவர் செய்த தவறு

ஹெக்சேனிலுள்ள ஆறு கார்பன் அணுக்களும் ஒரே தளத்தில் இருக்கின்றன என்பதுதான். சாக்சே 1890ஆம் ஆண்டிலும் மோர் 1918ஆம் ஆண்டிலும், 'ஹெக்சேன் வளையம் தட்டையாக இருக்கவில்லை; ஆனால், மடிப்புக் கொண்டதாக இருக்கிறது. ஒரு மடிப்பு உருவம் (Puckered figure) நாற்காலி போலவும், மற்றொன்று படகு போலவும் இருக்கின்றன. இந்த இரண்டு உருவங்களையும் தனித்தனியாகப் பிரித்தெடுக்க முடியவில்லை. அவைகள் இரண்டும் இயக்கச் சமநிலையில் (Dynamic equilibrium) உள' என்று கண்டுபிடித்தனர்.



இவைகளில் நிலைதிரிபு இல்லை. ஒவ்வொரு கோணமும் டெட்ரஹெட்ரல் கோணமான 109·5°-க்குச் சமமாக இருக்கிறது. சமநிலையில் நாற்காலி வடிவத்திற்கும் படகு வடிவத்திற்கும் உள்ள விகிதம் 100 : 1 ஆகும். அதாவது, நாற்காலி வடிவம் படகு வடிவத்தைவிட நிலையானது.

ஆறுக்குமேலுள்ள உறுப்புகளைக் கொண்ட வளையச் சேர்மங்கள் இம்மாதிரி மடிப்பு வடிவங்களையே கொண்டிருப்பதால்தான் கோணத்தில் நிலைதிரிபு இல்லாமல் நிலையாக உள்ளன. சைக்ளோ ஆக்டேன் என்ற சேர்மம் இம்மாதிரி மடிப்பு வடிவத்தில் இருக்கிறது. இம்மாதிரி மடிப்பு வடிவம் நான்கு இயங்கு சமநிலை வடிவங்களில் உள்ளது. அவையாவன: நாற்காலி வடிவம் (Chair conformation), மகுட வடிவம் (Crown conformation), சேண வடிவம் (Saddle conformation), படகு வடிவம் (Boat conformation).



இவை நான்கு வடிவங்களில் மகுட வடிவமும் சேண வடிவமும் நிலையானவையாகும்.

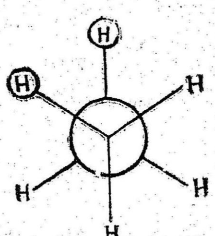
மேலே விவரிக்கப்பட்ட சைக்ளோ ஆல்க்கேன்களின் (Cycloalkanes) எரிதல் வெப்பத்தை (Heat of combustion) கணக்கிட்டுப் பார்த்ததில், ஒவ்வொரு —CH_2— தொகுதிக்கான எரிவெப்பமும் சிறிய வளையங்களில் அதிகமாகவும், ஐந்து உறுப்புகளும் அதற்கு மேலும் உள்ள வளையச் சேர்மங்களில் ஒரே அளவாகவும் குறைவாகவும் இருக்கிறது என்பதைக் கண்டு பிடித்தனர். ஆகையால், சிறிய வளையங்களே குறைந்த நிலைத் தன்மையுடையவை என்றும், C_5-ம் அதற்குமேலும் உள்ள வளையங்கள் நிலைத்தன்மையுடையவை என்றும் புலனாகிறது. இதைக் கீழேயுள்ள அட்டவணையில் பார்க்க.

வளைய ஆல்க்கேனின் எரிவெப்பம்

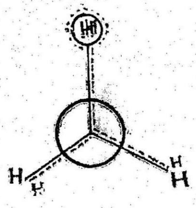
வளையத்தில் கார்பன் அணுக்கள் சாதாரணத் திறந்த சங்கிலித் தொடர்	எரிவெப்பம்	ஒவ்வொரு—CH_2— தொகுதிக்குமான எரிவெப்பம் கி. காலரி/மோல்
3	505·5	168·5
4	662·2	168·5
5	793·6	158·7
6	944·5	157·4
8	1269	158·6
10	1586	158·6
15	2362	157·5

தற்பொழுது கிடைக்கும் சான்றுகளை நோக்கிடில், சைக்ளோ ஆல்க்கேன்களுள் சைக்ளோ புரோபேன் ஒன்றுதான் மடிப்பில்லாத வடிவத்திலிருக்கிறது எனக் கொள்ளவேண்டியிருக்கிறது. சைக்ளோ பூட்டேனும் சைக்ளோ பென்டேனும்கூட மடிப்பு வளையங்களிலேதான் நிலைத்து இருக்கின்றன. ஏனென்றால், ஒரு கார்பனில் சேர்ந்திருக்கும் ஹைட்ரஜனும், மற்றொரு கார்பனில் சேர்ந்திருக்கும் ஹைட்ரஜனும் ஒன்றுக்கு

நேர் ஒன்று கிரகணம்போல் (Eclipse) வரும்பொழுது அவைகளி னிடையே எதிர்த்துத் தள்ளும் ஆற்றல் (Repulsive force) வந்து விடுகிறது. ஆகையினால், ஒரு சேர்மத்தின் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு அதே சேர்மத்திலுள்ள மற்றொரு ஹைட்ரஜனைவிட்டு விலகிநின்று தள்ளாடுகிறது (Staggering). இத் தள்ளாடுதலால் தான் சைக்ளோ பென்டேன், சைக்ளோ பூட்டேன் முதலிய சேர்மங்களின் வளையங்கள் மடிப்பு வடிவத்திலிருந்து நிலைத் தன்மையை அடைகின்றன. கிரகண நிலையையும் தள்ளாடு நிலையையும் கீழே காண்க. ஈதேனில்கூட இது உண்டு.



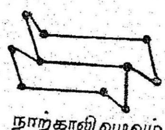
தள்ளாடு வடிவம்

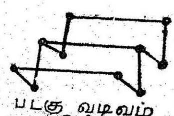


கிரகண வடிவம்

இவ்விரண்டு நிலைகளுக்கும் கன்ஃபார்மேஷன் எனப் பெயர். சைக்ளோ பென்டேன்கூட மடிப்பு வடிவத்தில் இருக்க வேண்டிய அவசியத்தைப் பார்த்தோம். ஹீக்கல் என்பவர், 1925ஆம் ஆண்டில், டெகாலின் என்ற சேர்மத்தின் நாற்காலி வடிவத்தையும் படகு வடிவத்தையும் பிரித்தெடுத்தார். டெகாலினில் இரண்டு சைக்ளோ ஹெக்சேன் வளையங்கள் இருக்கின்றன.

டெகாலின்	உருகுநிலை	கொதிநிலை	எரிவெப்பம்
சிஸ்	—43·3	194°	1502 கி. காலரி
டிரான்ஸ்	—31·5	185°	1500 கி. காலரி.

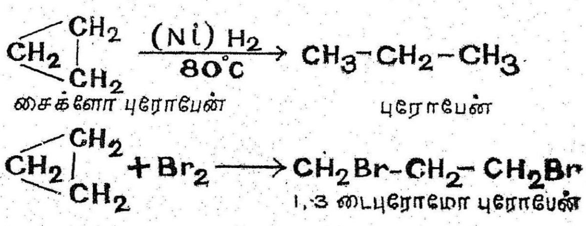

நாற்காலி வடிவம்
டிரான்ஸ்


படகு வடிவம்
சிஸ்

ருசிகா என்பவர், 1926ஆம் ஆண்டில், மஸ்கோன், சிவெடோன் என்ற சைக்ளிக் கீட்டோன்களைத் தொகுத்தார். மஸ்கோனில் 15 கார்பன் அணுக்கள் இருக்கின்றன. அது ஒளி சுழற்றும் தன்மையது. ஒரு தெவிட்டிய சேர்மம். சிவெடோன் என்ற சைக்ளிக் கீட்டோனில் 17 கார்பன் அணுக்கள் உள்ளன. அது ஒரு தெவிட்டாத சேர்மம். ஒளி சுழற்றும் தன்மை உடையது அல்ல. இந்த இரண்டு சேர்மங்களின் தொகுப்பானது பல உறுப்புகளைக் கொண்ட வளையச் சேர்மங்களின் நிலையான தன்மையை உறுதிப்படுத்தியது.

நிலைதிரிபு கொள்கையும் வேதி வினைகளும்

சைக்ளோ புரோபேன் நிலையின்மையை உடையது. ஆகையால், அது வினைபுரியும் ஆற்றலை மிகுதியாகப் பெற்றுள்ளது. சுலபமாக வினைவேக மாற்றியின் உதவியால், ஹைட்ரஜனுடன் சேர்ந்து, திறந்த சங்கிலித் தொடர் பாரஃபினைக் கொடுக்கிறது. புரோமினுடன் வினைபுரிந்து, டைபுரோமோ புரோபேனைக் கொடுத்து, வளையத்தைத் திறந்து விடுகிறது. சைக்ளோ பூட்டேனுடன் வினைபுரிந்தால் வளையத்தைத் திறப்பதில்லை. சைக்ளோ பென்டேனும் சைக்ளோ ஹெக்சேனும் நிலையானவை.

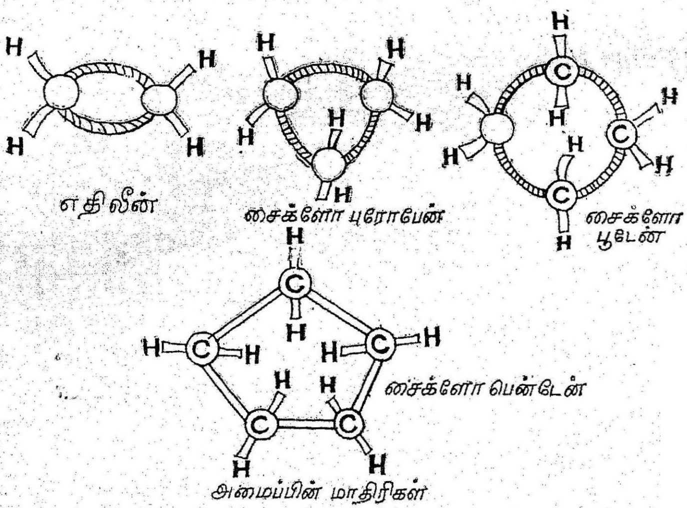


கார்பனுடைய டெட்ரஹீட்ரல் கோணத்திலிருந்து விலகல் எவ்வளவு என்பதைக் கணக்கிட்டால், அது எதிலீனில் மிக அதிகமாகவும், சைக்ளோ சேர்மங்களின் உறுப்புகள் அதிகமாக அதிகமாகக் குறைந்து குறைந்து சைக்ளோ பென்டேனில் மிகக் குறைவாகவும் இருப்பதைப் பின்வரும் அட்டவணை மூலம் காணலாம். இதிலிருந்து, எதிலீனில் ஏன் வினைபுரியும் ஆற்றல் அதிகமாக இருக்கிறது என்பதற்குக் காரணம் தெரிகிறது. திரிபுநிலையிலிருந்து விடுவித்துக்-

கொள்ளவே அது மிகச் சுலபமாகக் கூட்டுச் சேர்மங்களைக் கொடுக்கிறது.

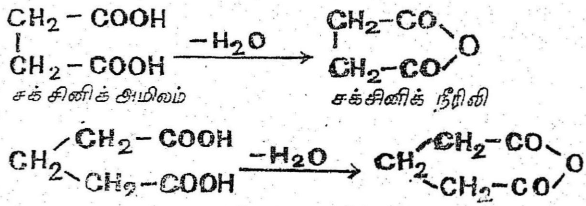
பாரஃபின்	டெட்ரஹீட்ரல் கோணத்தி லிருந்து விலகல்
எதிலீன்	54·75
சைக்ளோ புரோபேன்	24·75
சைக்ளோ பூட்டேன்	9·75°
சைக்ளோ பென்டேன்	+ 0·75°

எதிலீன், சைக்ளோ புரோபேன், சைக்ளோ பூட்டேன், சைக்ளோ பென்டேன் இவைகளின் புறவெளி அமைப்புகள் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.



அமைப்பின் மாதிரிகள்

நிலைதிரிபு கொள்கையானது டைகார்பாக்சிலிக் அமிலங்களைக் காய்ச்சினால் ஏற்படும் மாற்றத்தை விளக்க உதவுகிறது. ஆக்சாலிக் அமிலமும் மலோனிக் அமிலமும் காய்ச்சப்பட்டால் நீரிலிகளைக் (Anhydrides) கொடுப்பதில்லை. ஆனால், சக்சினிக் அமிலமும் குளூட்டானிக் அமிலமும் காய்ச்சப்பட்டால் சுலபமாக நீரிலிகளைக் கொடுக்கின்றன. இந்த இரண்டு நீரிலிகளிலும்



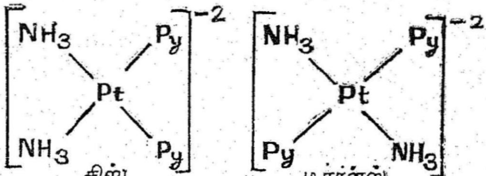
ஆக்சிஜனின் இரு பிணைப்புகளுக்கு இடையிலுள்ள கோணத்தை அளந்து பார்த்ததில் 111° இருப்பதாகத் தெரியவந்தது. இது டெட்ரஹீட்ரல் கோணத்திற்குச் சமீபமாகும். ஆகவே, நிலைதிரிபு இல்லாமல் இவ்விரண்டு அமிலங்களிலும் நீரிலிகள் கிடைத்து விடுகின்றன. ஆக்சாலிக் அமிலம் நீரிலி கொடுத்தால் அது மூன்று உறுப்பு வளையமாக இருக்கிறது. மலோனிக் அமிலம் நீரிலி கொடுத்திருந்தால் அது ஒரு நான்கு உறுப்பு வளையமாக இருக்கும். இந்த இரண்டு வளையங்களும் பேயர் நிலைதிரிபு கொள்கைப்படி நிலையானவை அல்ல. ஆகையால்தான், நீரிலிகளை ஆக்சாலிக் அமிலமும் மலோனிக் அமிலமும் கொடுக்க இயலவில்லை.

அனங்ககச் சேர்மங்களில் வடிவ ஐசோமெரிசம்

சில கோவார்டினேஷன் சேர்மங்கள் வடிவ ஐசோமெரிசம் கொடுக்கின்றன. இது வர்னர் கொள்கையால் சாத்தியப் படுகிறது. சேர்மங்களின் நடுவிலுள்ள உலோக அணு அல்லது கோவார்டினேஷன் எண்ணைச் சார்ந்து வடிவ ஐசோமெரிசம் உண்டாகிறது.

கோவார்டினேஷன் எண் 2-ம், 3-ம், 5-ம் உள்ள சேர்மங்கள் வடிவ ஐசோமரையோ, ஸ்டீரியோ ஐசோமரையோ கொடுப்பதில்லை. கோவார்டினேஷன் எண் 4ஐ உடைய சேர்மங்கள் ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசத்தைக் கொடுக்கின்றன. இவைகளில் சில டெட்ரஹீட்ரன் அமைப்பை உடையவை; பல ஒரேதள அமைப்பை (Planar arrangement) உடையவை. Ma_4, Ma_3b, Mab_3 என்ற அமைப்பை உடைய சேர்மங்கள் மேலே கூறிய இரண்டு அமைப்பாலும் ஸ்டீரியோ ஐசோமர்களைக் கொடா. Ma_2b_2 என்ற வாய்பாடு உடையவை (a-யும் b-யும் வெவ்வேறு மாதிரியான தொகுதிகள்) டெட்ரஹீட்ரல் அமைப்பில் ஐசோமெரிசம் கொடுக்கமுடியாது; தள அமைப்பில் சிஸ், டிரான்ஸ் என்ற வடிவ ஐசோமெரிசத்தைக் கொடுக்கமுடியும்.

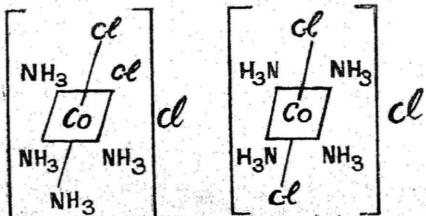
இது, சோதனையின் வாயிலாகவும், சேர்மவிளைவின் வாயி லாகவும் உறுதிப்படுத்தப்பட்டிருக்கிறது.



சிஸ்   டிரான்ஸ்

Py-பிரிடின்   டைபிரிடீன் டை அமினோ பிளாட்டினம் அயனி

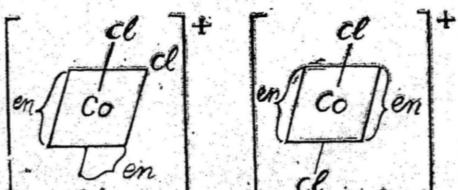
கோவார்டினேஷன் எண் 6ஐ உடைய சேர்மங்கள் ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசமுள்ள சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றன. இவை பெரும்பாலும் எண்முக (Octahedral) வடிவத்திலேயே அமைந்திருக்கின்றன. உதாரணமாக, டைகுளோரோ டெட்ரா அமீன் கோபால்ட் அயனி, சிஸ்-டிரான்ஸ் வடிவங்களில் இருக்கிறது.



சிஸ்   டிரான்ஸ்

1,2 டைகுளோரோ டெட்ரமீன் கோபால்ட் குளோரைடு (ஊதாநிறம்)   1.6 டைகுளோரோ டெட்ரமீன் கோபால்ட் குளோரைடு (பச்சை)

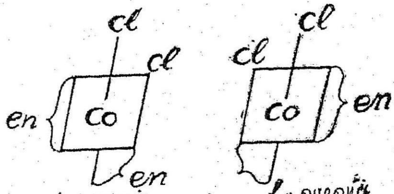
இரண்டு பைடென்டேட் (Bidentate) தொகுதிகள் உள்ள சேர்மங்களும் சிஸ்-டிரான்ஸ் ஐசோமெரிசத்தைக் கொடுக் கின்றன. உதாரணமாக, டைகுளோரோஃபில் எதிலீன் டை அமீன் கோபால்ட் அயனி.



சிஸ் ஊதாநிறம்   டிரான்ஸ் பச்சை நிறம்

en-என்பது எதிலீன் டை அமீன்

மேலே கொடுக்கப்பட்டுள்ள டிரான்ஸ் சேர்மத்தில் சீர்மைத் தளம் (Plane of symmetry) உண்டு. சிஸ் வடிவத்தில் அம் மாதிரிச் சீர்மைத் தளம் இல்லை. ஆகையால், இவை ஒன்றுக்கு மேல் ஒன்று வைக்கமுடியாத (Non-superimposable) இரட்டை உருவங்களாக அமையலாம். இவற்றில் ஒன்று மற்றொன்றின் ஆடிப் பிம்பமாக இருக்கும். இவ்வாறு இருந்தால் இரண்டும் ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்களாகும். சிஸ் வடிவம் இந்த நிபந்தனை களுக்குச் சரியாக இருப்பதால், அது, d-ஒளி சுழற்றும் வடிவ மாகவும் l-ஒளி சுழற்றும் வடிவமாகவும் இருத்தல் வேண்டும். இம்மாதிரி இரு வடிவங்களை அது கொடுக்கிறது.



d-வடிவம் l-வடிவம்

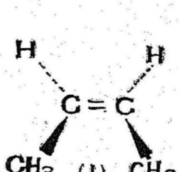
இதிலிருந்து, நிலையான சமவலுப் பிணைப்புள்ள (Covalent bond) சேர்மங்களே வர்னருடைய அணைவுச் சேர்மங்கள் எனத் தெரிகிறது. ஒளி சுழற்றும் ஐசோமெரிசத்தை நிலையான சமவலுப் பிணைப்புச் சேர்மங்களில்தான் காணமுடியும். கோவார்டினேஷன் தொகுதிகள் அயனியாகத் தம்மிச்சையாக இயங்க முடிந்தால் இம்மாதிரி ஐசோமெரிசம் கொடுக்கமுடியாது. ஆகையால், வர்னர் சேர்மங்களின் அணைவுகளின் தொகுதிகள் சமவலுப் பிணைப்பால் இணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

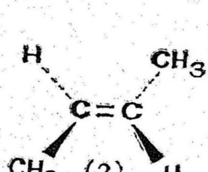
அங்ககச் சேர்மங்களில் வடிவ ஐசோமெரிசம்

கார்பனுக்கும் கார்பனுக்கும் இடையேயுள்ள பிணைப்பு ஒற்றைப் பிணைப்பாயிருந்தால் நீளம் அதிகமாகவும், இரட்டைப் பிணைப்பாயிருந்தால் சற்றுக் குறைவாகவும், மும்மைப் பிணைப்பா யிருந்தால் மேலும் குறைவாகவும் இருப்பதைக் காண்கிறோம். இம்மாதிரியே பிணைப்பின் நீளம் கார்பன் - ஆக்சிஜன் பிணைப் பிலும் கார்பன்-நைட்ரஜன் பிணைப்பிலும் மாறுவதைக் காணலாம்.

பிணைப்பு	சேர்மங்கள்	பிணைப்பின் நீளம்
கார்பன் - கார்பன்	$CH_3—CH_3$	1·54
	பென்சீன்	1·39
	$CH_2=CH_2$	1·33
	$CH\equiv CH$	1·20
கார்பன் - ஆக்சிஜன்	$CH_3—OH$	1·43
	$(CH_3)_2\ C=O$	1·22
கார்பன் - நைட்ரஜன்	CH_3-NH_2	1·47
	$CH_3—CH=NOH$	1·29
	$CH_3C\equiv N$	1·16
ஹைட்ரஜன் - கார்பன்	CH_3-CH_2-H	1·07
ஹைட்ரஜன் - ஆக்சிஜன்	CH_3O-H	0·96

2-பூடீன் என்ற சேர்மத்தை எடுத்துக்கொண்டால், அதில் கீழே கொடுத்துள்ளபடி நீளம் இரு வடிவங்களில் இருக்கக் காணலாம்.

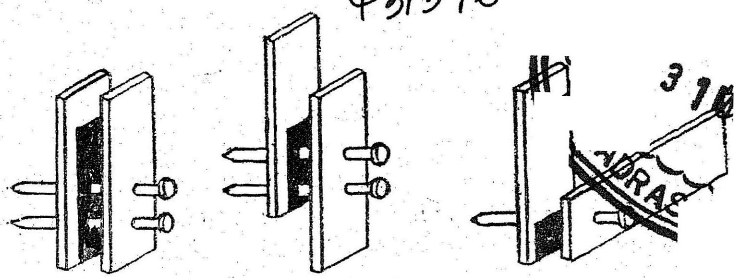

(1) சிஸ் – 2 – பூடீன்


(2) டிரான்ஸ் - 2- பூடீன்

புள்ளிக்கோடு தாளின் தளத்திற்கு உள்ளே ருப்பதாகவும், தட்டைக்கோடு தளத்திற்கு வெளியே நீட்டிக்கொண்டிருப்பதாகவும் கொள்ளல் வேண்டும்.

CH_3 தொகுதிகள் இரட்டைப் பிணைப்புக் கார்பன்களுடன் இரண்டு விதமாகச் சேர்ந்திருக்கலாம். இரட்டைப் பிணைப்பின்

ஒரே பக்கத்திலேயே இரண்டு CH_3 தொகுதிகளும் (1)-ல் காட்டியபடி இருக்கலாம். இதற்கு சிஸ் வடிவம் எனப் பெயர். ஒரு CH_3 தொகுதி இரட்டைப் பிணைப்பின் ஒரு பக்கத்திலும், மற்றொரு CH_3 தொகுதி எதிர்ப் பக்கத்தில் (2)-ல் காட்டிய படியும் இருக்கலாம். இதற்கு டிரான்ஸ் வடிவம் எனப் பெயர். இரட்டைப் பிணைப்பின் முக்கியத்துவம் என்னவென்றால் அது தன்னிச்சையான சுழற்சியைத் தடுக்கிறது. ஆகையினால்தான், சிஸ் வடிவத்திலுள்ள ஒரு கார்பனையும் அதைச் சுற்றியுள்ள தொகுதிகளையும் சேர்த்து 180°-ல் சுழற்றி டிரான்ஸ் வடிவமாகக் கொண்டுவர முடியாது. இதைக் கீழே படத்தில் காட்டியபடி ஒற்றை ஆணியால் சேர்க்கப்பட்ட இரண்டு பலகைகளையும், இரட்டை ஆணிகளால் சேர்க்கப்பட்ட இரண்டு பலகைகளையும் எடுத்துக்கொண்டு பார்த்தால் நன்கு புலனாகும். முந்தைய இரண்டு பலகைகளையும் படத்தில் காட்டியபடி சுழற்றுவதற்கு எதிர்ப்பு இராது. ஆனால், இரண்டாவது இரட்டைப் பலகைகளில் ஒன்றை அவ்வாறு சுலபமாகச் சுழற்ற முடியாது. இரண்டாவதை இரட்டைப் பிணைப்புக்கு ஒப்பிடலாம்.



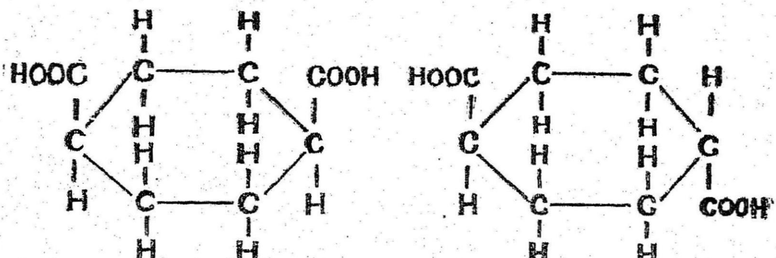
படம் 14-1

தடையுள்ள சுழற்சிக்கும் தடையற்ற சுழற்சிக்கும் எடுத்துக்காட்டுகள்.

சிஸ் பூடீனும், டிரான்ஸ் பூடீனும் இரண்டு ஸ்டீரியோ ஐசோமர்கள். அவைகளின் புறவெளி உருவத்தை ஒன்றுக்கொன்று மாற்றுவது இயலாது. இம்மாதிரி ஐசோமர்களை வடிவ ஐசோமர்கள் அல்லது சிஸ் டிரான்ஸ் ஐசோமர்கள் என்று கூறுவது வழக்கம்.

வடிவ ஐசோமர்களை வளையச் சேர்மங்களிலும் காணலாம் இதில் இரட்டைப் பிணைப்பின் பணியைச் சேர்மத்தின் வளையம் செய்கிறது. வளையம் இருப்பதால் கார்பன் அணு அதன் தொகுதி

களுடன் சுழல முடியவில்லை. இதனால் சிஸ்-டிரான்ஸ் ஐசோமெரிசம் ஏற்படுகிறது. சைக்ளோ ஹெக்சேன் 1–4 டைகார்பாக்சிலிக் அமிலம் ஓர் எடுத்துக்காட்டு. வளையத்தின் ஆறு கார்பன் அணுக்களும் ஒரே தளத்தில் இருக்கின்றன என்பதை மனத்தில் கொள்ள வேண்டும்.



சிஸ் அமிலம்
உருகு நிலை = 161°

டிரான்ஸ் அமிலம்
உருகு நிலை = 300°

ஃபூமாரிக், மெலியிக் அமிலங்களின் ஐசோமெரிசம்

ஃபூமாரிக் அமிலத்தையும் மெலியிக் அமிலத்தையும் லீபிக் என்ற ஜெர்மன் வேதியியல் நிபுணர் முதன் முதலில் தயாரித்தார். இவை இரண்டும் தெவிட்டாத டைகார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள். இவைகளின் வாய்பாடு COOH—CH=CH—COOH. சிஸ் வடிவத்திற்கு மெலியிக் அமிலம் என்றும், டிரான்ஸ் வடிவத்திற்கு ஃபூமாரிக் அமிலம் என்றும் பெயர்.

```
H—C—COOH                 H—C—COOH
  ||                       ||
H—C—COOH              HOOC—C—H
```

மெலியிக் அமிலம் (சிஸ்)   ஃபூமாரிக் அமிலம் (டிரான்ஸ்)

இந்த இரண்டின் அமைப்பில் எது சிஸ் என்று கண்டுபிடிக்க ஒவ்வொன்றையும் காய்ச்சினால் அறியலாம். சிஸ் வடிவத்தில் கார்பாக்சிலிக் தொகுதிகள் ஒன்றுக்கொன்று அணிமையிலிருப்பதால் சுலபமாக நீரிலியைத் தரும் வாய்ப்பு இங்கு உண்டு. எடுத்துக்கொண்ட அமிலம் சுலபமாக நீரிலியைத் தந்தால் அதை சிஸ் என்றும், அதிக நேரம் காய்ச்சினால்தான் கொடுக்கும் என்றால் அதை டிரான்ஸ் என்றும் கொள்ள வேண்டும். இரண்டும் ஒரே நீரிலியைத்தான் கொடுக்கின்றன. ஏனெனில்,

நீரிலியை நீருடன் சேர்த்தால் மெலியிக் அமிலம்தான் கிடைக்கிறது.

இரண்டு கார்பாக்சிலிக் தொகுதிகளைக் கொண்ட சேர்மங்களை எடுத்துக்கொண்டால், இரண்டு தொகுதிகளும் நீரில் ஒரே சீராக ஹைட்ரஜன் அயனியைக் கொடுப்பதில்லை. முதலில் ஹைட்ரஜன் அயனி வெளிவரும்பொழுது அதிகமாகவும், இரண்டாவது வெளிவரும்பொழுது குறைவாகவும் இருப்பது வழக்கம். இதனால் முதல் அயனியாக்கல் மாறிலி (ionisation constant) அதிக மதிப்பு வாய்ந்ததாகவும், இரண்டாம் அயனியாக்கல் மாறிலி குறைந்த மதிப்பு வாய்ந்ததாகவும் இருக்கும். இதை முறையே K_1, K_2 என்று எழுதுவது வழக்கம். சிஸ் வடிவத்தில் இரண்டு அமிலத் தொகுதிகளும் சமீபத்தில் இருக்கின்றன. முதல் தொகுதியிலிருந்து ஹைட்ரஜன் வந்தவுடனே, அதன் எதிர்மறை அயனி (negative ion), அண்மையில் உள்ள இரண்டாவது அமிலத் தொகுதியிலிருக்கும் ஹைட்ரஜன் அயனியைத் தன்பால் இழுத்து வரவொட்டாமல் தடுக்கிறது. டிரான்ஸ் வடிவத்தில் இரண்டு அமிலத் தொகுதியும் சமீபத்தில் இல்லையாதலால், முதல் ஹைட்ரஜன் அயனி வெளிவந்தவுடன் எஞ்சியிருக்கும் எதிர்மறை அயனி, இரண்டாவது அமிலத் தொகுதியின் ஹைட்ரஜன் அயனியின்மேல் தன் செல்வாக்கைச் செலுத்த முடியாது. ஆகையால்தான், K_1-க்கும் K_2-க்கும் உள்ள வேறுபாடு, சிஸ் வடிவத்தில் அதிகமாகவும் டிரான்ஸ் வடிவத்தில் குறைவாகவும் காணப்படுகிறது.

மெலியிக் அமிலத்தின் எரிவெப்பம் ஃபூமாரிக் அமிலத்தின் எரிவெப்பத்தைவிட அதிகம். இதிலிருந்து, மெலியிக் அமிலம் ஃபூமாரிக் அமிலத்தைவிடக் குறைந்த நிலைத்தன்மையுடையது என்பது தெரிகிறது. டிரான்ஸ் அமிலமான ஃபூமாரிக் அமிலத்தில் ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் கார்பாக்ஸில் தொகுதிகளும் பக்கத்துக்கொன்றாக இருக்கின்றன. இதனால் மூலக்கூறு நிலையான சீர்மையுள்ள அமைப்பை உடையது எனலாம். சிஸ் வடிவத்தில் ஒரே பக்கத்தில் ஒரே மாதிரியான தொகுதிகள் இருப்பதால் அது நிலைத்தன்மையுடையது என்று கூறமுடியாது.

ஒரு திண்மப் படிகத்தை எடுத்துக்கொண்டால் ஒன்றுக்கொன்று ஒட்டினாற்போல் படிகத்தில் அணுக்களை நெருக்கமாகப் பாகுபடுத்திவைக்க ஃபூமாரிக் அமிலத்தில் முடியும். ஆனால், சிஸ் வடிவமான மெலியிக் அமிலத்தில் இது முடியாது. இதில்

படிகம் சற்று இடைவெளி உள்ளதாகவே இருக்கமுடியும். இதனுல் டிரான்ஸ் வடிவத்தின் உருகுநிலை அதிகமாகவும், சிஸ் வடிவத்தின் உருகுநிலை மிகக் குறைவாகவும் இருக்கிறது.

சீர்மையில்லாத வடிவம் சிஸ் வடிவம். ஆகையால், சிஸ் வடிவத்தின் இருமுனைத் திருப்புதிறனும் மிக அதிகம். சீர்மையுள்ள டிரான்ஸ் வடிவத்தின் திருப்புதிறனே மிகக் குறைவு.

X-கதிர் அளவையிலிருந்து, சிஸ் வடிவங்களில் இரண்டு ஒத்த தொகுதிகளுக்கு இடையேயுள்ள தூரம் குறைவாகவும், டிரான்ஸ் வடிவங்களில் அத் தூரம் அதிகமாகவும் இருக்கிறது என்பது கண்டுபிடிக்கப்பட்டிருக்கிறது.

குறிப்பு: மும்மைப் பிணைப்புள்ள அசெட்டிலீனிலும் அதன் சேர்மங்களிலும் வடிவ ஐசோமெரிசம் காணப்படுவதில்லை. ஏனெனில், வான்ட் ஹாஃப்-லெபெல் கொள்கைப்படி எல்லா அணுக்களும் ஒரே தளத்தில் இருக்கின்றன.

ஆசோ சேர்மங்களில் வடிவ ஐசோமெரிசம்

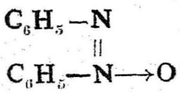
இந்த ஐசோமெரிசம், நைட்ரஜன் அணுவுக்கும் நைட்ரஜன் அணுவுக்கும் இடையேயுள்ள ஈரிணைப் பிணைப்பால் உண்டாகும் ஐசோமெரிசம் ஆகும். உதாரணங்கள்: ஆசோ பென்சீன் ஆசாக்சி பென்சீன், ஹைபோநைட்ரஸ் அமிலம் முதலியன.

நைட்ரஜன் அணுவுடன் சேர்ந்திருக்கும் தொகுதிகள் ஒரே பக்கத்தில் இருந்தால் அதை சின் (Syn) என்றும், ஒன்று ஒரு பக்கத்திலும், மற்றென்று எதிர்ப்பக்கத்திலும் இருந்தால் அதை ஆன்டி (Anti) என்றும் கூறுவது வழக்கம். இவற்றில் சின் வடிவத்தின் இருமுனைத் திருப்புதிறன் அதிகம்; ஆன்டி வடிவத்தின் திருப்புதிறன் பூஜ்யம் அல்லது மிகக் குறைவு. எது சின், எது ஆன்டி என்பது இருமுனை திருப்புதிறன் அளவிலிருந்தே கண்டுபிடிக்கப்படுகிறது. ஆசோபென்சீனின் இரண்டு வடிவங்களும் பிரிக்கப்பட்டு அவற்றின் பண்புகளும் ஆராயப்பட்டுள்ளன.

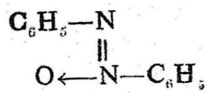
$C_6H_5{-}N$ $\quad\quad\ \ \|$ $\quad\quad\ N{-}C_6H_5$	$C_6H_5{-}N$ $\quad\quad\ \ \|$ $C_6H_5{-}N$
ஆன்டி ஆசோபென்சீன் உருகுநிலை 71°C	சின் ஆசோபென்சீன் உருகுநிலை 68°C

மெலியிக், ஃபூமாரிக் அமிலங்களின் பௌதிக மாறிலிகள்

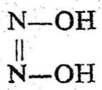
பெயர்	அமைப்பு	உருகுநிலை	அடர்த்தி	கரைதிறன்	எரிவெப்பம்	அயனியாக்கல் மாறிலி K_1 K_2
மெலீயிக் அமிலம்	H—C—COOH ‖ H—C—COOH	130°C	1·59	79	327 கி.கா.	1×10^{-2} 4×10^{-7}
ஃபூமாரிக் அமிலம்	H—C—COOH ‖ COOH—C—H	300°C	1·64	0·7	320 கி.கா.	9×10^{-4} 2×10^{-5}



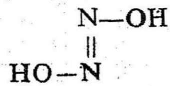
சின்
ஆசாக்சி பென்சின்



ஆன்டி
ஆசாக்சி பென்சீன்



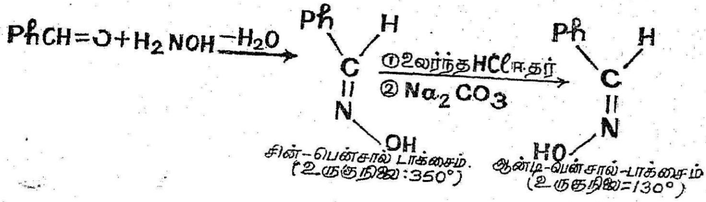
சின் ஹைபோ
நைட்ரஸ் அமிலம்



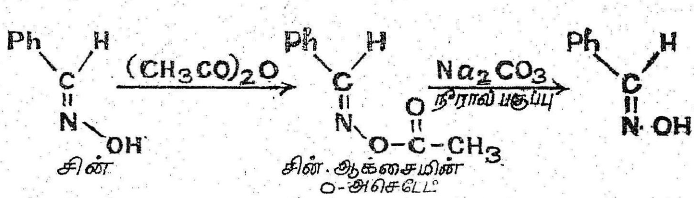
ஆன்டி ஹைபோ
நைட்ரஸ் அமிலம்

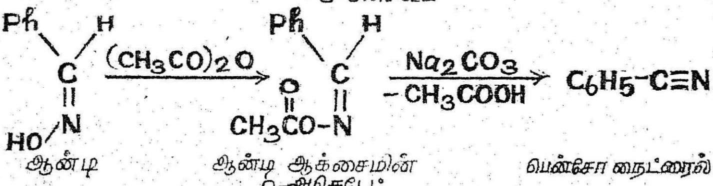
ஆல்டாக்சைமும் வடிவ ஐசோமெரிசமும்

$R_2C=NOH$ என்ற சீர்மையுள்ள ஆக்சைமைத் தவிர மற்ற எல்லா ஆக்சைம்களும் தமக்கேயுரிய வடிவ ஐசோமெரிசத்தைக் காட்டுகின்றன. ஆக்சைம் அமைப்பான $>C=N-OH$-ல் கார்பன் அணுவும் நைட்ரஜன் அணுவும் Sp^2 முக்கோணக் கலப்புக்குள்ளாகி (Trigonal hybridisation) ஒரே தளத்தைக் கொண்ட மூலக்கூறாகவும், ஒரு தொகுதிக்கும் அடுத்த தொகுதிக்கும் உள்ள கோணம் 120° ஆகவும் உள்ளது. இரட்டைப் பிணைப்பு இருப்பதால் சுழலமுடியாது. இதனால் ஆக்சைம்கள் நிலையான வடிவ ஐசோமர்களாக இருக்க ஏது உண்டு. பென்சால்டிஹைடு, ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் வினைபுரிந்து பென்சால்டாக்சைம் என்ற சேர்மத்தைத் ($C_6H_5C-H=N-OH$) தருகிறது. முதலில் விளைவது சின் ஐசோமராகும் (உருகுநிலை 350°). இதனுடன் ஈரமற்ற ஹைட்ரஜன் குளோரைடை ஈதரில் கரைத்து வினை புரியச் செய்யவேண்டும். கிடைத்த சேர்மத்துடன் சோடியம் கார்பனேட்டை வினைபுரியச் செய்தால் ஆன்டி-ஐசோமர் (உருகுநிலை 130°) விளைகிறது. மெலீயிக் அமிலத்தில் சிஸ் என்பதை ஒத்தது ஆக்சைமில் சின் என்பது. அதுபோலவே டிரான்ஸ் என்பதை ஆக்சைம் ஐசோமெரிசத்தில் ஆன்டி என்கிறோம். ஆல்டாக்சைமைப் பொறுத்தவரை ஹைட்ரஜன் அணுவையும் ஹைட்ராக்சைடு தொகுதியையும் பொறுத்தே சின் என்றும் ஆன்டி என்றும் பெயரிட்டு அழைக்கப் படுகிறது. H-ம் OH-ம் ஒரே பக்கத்தில் இருந்தால் அதற்கு சின் ஆக்சைம் எனப் பெயர்; மாறாக இருந்தால் ஆன்டி ஆகும்.



சின் சேர்மத்தையும் ஆன்டி சேர்மத்தையும் குறிப்பிட்டுக் கண்டுபிடிக்கப் பின்னே உள்ள சோதனையைச் செய்து அறிந்து கொள்கிறார்கள். அசெட்டிக் அன்ஹைட்ரைடுடன் வினைபுரிந்து சின் சேர்மமும் ஆன்டி சேர்மமும் O-அசெட்டேட்டைக் கொடுக்கின்றன. ஆன்டி ஆக்சைமினுடைய O-அசெட்டேட் சோடியம் கார்பனேட்டுடன் வினைபுரிந்து, நைட்ரைலைக் கொடுக்கும். சின் ஆக்சைமினுடைய O-அசெட்டேட், சோடியம் கார்பனேட்டுக் கரைசலுடன் வினைபுரிந்து, திரும்பவும் சின் ஆக்சைமையே கொடுக்கின்றது.





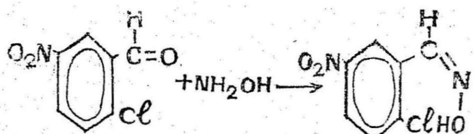
1925 ஆம் ஆண்டில், பிராடி-பிஷப் என்ற இரு விஞ்ஞானிகளும், ஆன்டி வடிவமே நீர் நீக்கப்பட்டு நைட்ரைலைக் (Nitrile) கொடுக்கிறது என்று உறுதிப்படுத்தினர்.

ஆல்டாக்சைமின் வடிவ அமைப்பை உறுதிப்படுத்த அவர்கள் கையாண்ட சோதனையைக் கீழே காண்போம்.

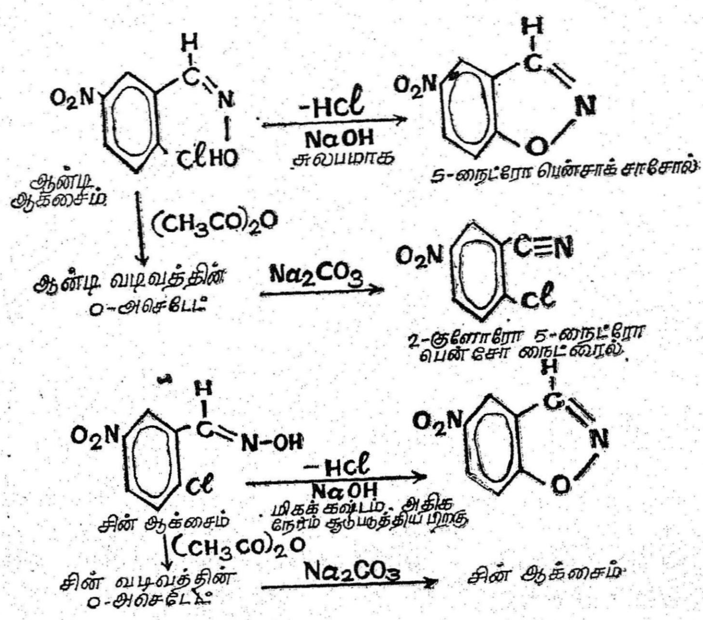
2-குளோரோ 5-நைட்ரோ பென்சால்டிஹைடை, ஹைட்ராக்சைல் அமீனுடன் வினைபுரியச் செய்து, அதன் ஆக்சைமை வினைபொருளாக வருவித்துக்கொள்வோம். இதில் ஓர் ஐசோமரை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் வினைபுரியச் செய்ததில், பல்லினங் கொண்ட வளையச் சேர்மமான (Hetero-

cyclic compound) 5-நைட்ரோ பென்சோ ஆக்சசோல் கிடைக்கப் பெறுகிறது. இதே ஆக்சைமை O-அசெட்டேட்டாக மாற்றி சோடியம் கார்பனேட்டுக் கரைசலுடன் வினைபுரியச் செய்தால், 2-குளோரோ 5-நைட்ரோ பென்சோ நைட்ரைல் கிடைக்கப் பெறுகிறது. இவ்விரண்டு வினைகளிலிருந்தும் கீழேயுள்ள வழிமுறையிலிருந்தும எடுத்துக்கொண்ட ஐசோமர், ஆன்டி ஆக்சைம் என்று அறியலாம்.

மற்ற ஐசோமர், முதல் வினையை மிகக் கஷ்டப்பட்டுத்தான் கொடுக்கிறது. O-அசெட்டேட்டை வினையச்செய்து சோடியம் கார்பனேட்டுடன் வினைபுரியச் செய்தால், எடுத்துக்கொண்ட ஆக்சைமே திரும்பக் கிடைக்கப்பெறுகிறது. இதனால் இந்த ஐசோமர் சின் ஐசோமராகத்தான் இருக்க வேண்டும்.

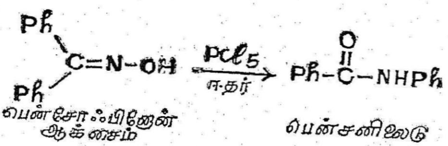


2- குளோரோ – 5 நைட்ரோ
பென்சால்டிஹைடு

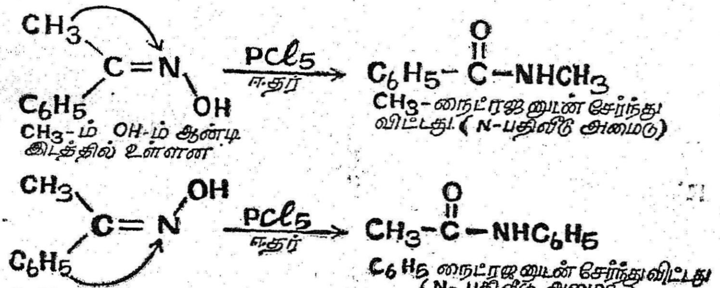


கீடாக்சைமும் வடிவ ஐசோமெரிசமும் (பெக்மன் இடமாற்றம்)

பெக்மன் இடமாற்றம் (Beckmann rearrangement) பெரும்பாலும் கீடாக்சைமுக்கு உரியது. கீடாக்சைம்கள் ($R_2C=NOH$), அமில வினைவேக மாற்றிகளான H_2SO_4, PCl_5, BF_3, P_2O_5 முதலியவை முன்னிலையில் முக்கியமான இடமாற்றம் ஏற்பட்டு, N-பதிலீடு கொண்ட அமைடுகளைத் தருகின்றன. இவைகளை R—CO—NHR என்று எழுதலாம். முதன் முதலில் இவ் வினையை, ஈ. பெக்மன் என்ற விஞ்ஞானி, 1886ஆம் ஆண்டில், பென்சோஃபினோன் ஆக்சைமில் கண்டுபிடித்தார்.



சமச்சீரில்லாத (Unsymmetrical) கீடாக்சைம்களை எடுத்து இவ் வினையைச் செய்து சோதித்ததில், இவ்விடமாற்றம் ஒரே மாதிரியானது எனவும், நைட்ரஜனிடம் செல்லும் ஆல்க்கைல் தொகுதியோ, அரைல் தொகுதியோ—OH தொகுதிக்கு ஆன்டி இடத்திலிருந்தே செல்கிறது எனவும் உறுதிப்படுத்தப்பட்டது.



N-பதிலீட்டு அமைடைச் சோதனை வாயிலாகப் பகுத்து அதனுடன் சேர்ந்திருக்கும் பகுதி யாதென்று அறியலாம். இதை அறிந்தபிறகு, எடுத்துக்கொண்ட ஆக்சைமின் அமைப்பையும் அறியலாம்.

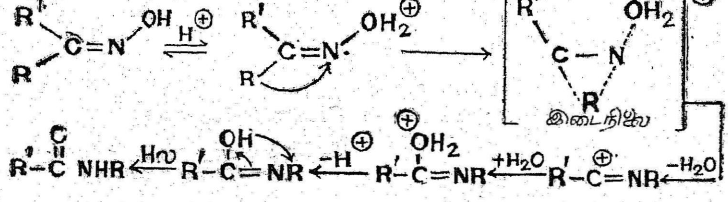
பெக்மன் இட்மாற்றத்தின் வழிமுறை

இவ் வழிமுறை மிகவும் விரிவான முறையில் பலராலும் சோதிக்கப்பட்ட ஒன்று. இரண்டு முக்கியத்துவங்களைமனத்தில் கொள்ளவேண்டும். (a) இட மாறும் தொகுதி முழுவதுமாகவே சேர்மத்தை விட்டுவிட்டு தனியே வந்தபிறகு இடமாறவில்லை. (b) வினைபுரியும்போது கரைசலிலுள்ள நீருக்கு முழுப்பங்கு உண்டு. இவ்விரண்டையும் பற்றிக் கீழே உள்ள சோதனைகளி லிருந்து அறியலாம்.

>C=NOH என்ற வினைபுரி தொகுதிக்குப் பக்கத்தில் சீர்மையற்ற ஒளி சுழற்றும் தன்மையுள்ள கார்பன் அணு இருக்கிறதென வைத்துக்கொள்வோம். பெக்மன் இடமாற்றம் செய்யும்பொழுது, ஒளி சுழலும் தன்மையைப் போலாரிமீட்டரில் சோதித்துப்பார்த்தால், மாற்றமில்லை; ரசிமிக் கலவையாகவும் ஆகவில்லை. இதிலிருந்து, தொகுதி மாற்றத்தின்போது அத் தொகுதியானது சேர்மத்தைவிட்டுத் தனியாக வரவில்லை எனத் தெரிகிறது.

இரண்டாவதாக, கதிர்வீசலிலுள்ள H_2O^{18} நீரை எடுத்துக் கொண்டு நீரின் முன்னிலையில் இவ் வினையைப் புரியச்செய்தால், வினைபொருளான அமைடில் கதிர்வீசலிலுள்ள O^{18} இருக்கிற தென்றும், நீரில் இருந்த முழு அளவும் அமைடில் இருப்ப தாகவும் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது.

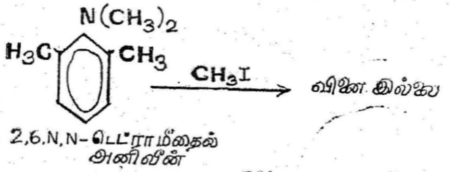
இவ்விரண்டு சோதனைகளையும் வைத்துக்கொண்டு வழி முறையைக் கீழுள்ளவாறு எழுதலாம்.



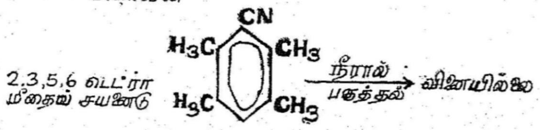
கொள்ளிடத் தடை (Steric Hindrance)

ஒரு வேதிவினையைக் கொடுக்கும் சேர்மத் தொகுதியை எடுத்துக்கொண்டால், அது கொடுக்கும் வினையின் வேகம்,

சேர்மத்தினுள் அதன் பக்கத்திலுள்ள தொகுதிகளைப் பொறுத்து இருக்கிறது. ஹாஃப்மன் என்பவர் இக் கூற்றை இரண்டு சேர்மங்களை எடுத்துக்கொண்டு நிரூபித்தார். ஒன்று— 2, 6, N, **N** டெட்ரா மிதைல் அனிலின்; மற்றொன்று 2, 3, 5, 6 டெட்ரா மிதைல் ஃபீனைல் சயனைடு.



2



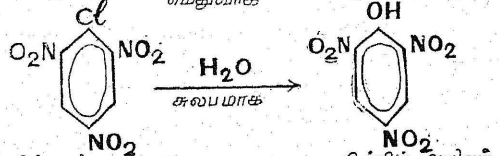
மேலே கொடுக்கப்பட்டுள்ள முதலாவது சோதனையில் எதிர் பார்த்தது குவார்டர்னரி அமோனியம் உப்பு; அது கிடைக்க வில்லை. இரண்டாவது சோதனையில் எதிர்பார்த்தது டெட்ரா மிதைல் பென்சாயிக் அமிலம்; அதுவும் கிடைக்கவில்லை. ஆனால் பதிலீடு இல்லாத டைமிதைல் அனிலீன் சுலபமாகக் குவார்ட னரி அமோனியம் உப்பைத் தருகிறது. 2, 6 இடங்களில் மிதைல் தொகுதிகள் இருப்பதால் மிதைல் ஐயோடைடு, அமினோ தொகுதியை நெருங்கிச் சேரமுடியவில்லை. இதனை ஆர்த்தோ விளைவு (Ortho effect) எனவும் கூறுவர். 2, 6, இடங்கள், அமினோ தொகுதிக்கு ஆர்த்தோ இடங்களாதலால், வரும் தொகுதிகள் தடுக்கப்படுகின்றன. இதைப்போலவே ஃபீனைல் சயனைடு நீரால் பகுக்கப்பட்டு எளிதில் பென்சாயிக் அமிலத்தைத் தருகிறது. ஆனால், 2, 3, 5, 6 டெட்ரா மிதைல் சயனைடு எளிதில் நீரால் பகுக்கப்படவில்லை. ஆர்த்தோ இடமான 2, 6 இடங்களிலுள்ள —CH_3 தொகுதி நீரை —CN தொகுதியிடம் நெருங்கவிடாமல் தடைசெய்கிறது. மேலே விவரித்த தடைகளுக்குக் கொள்ளிடத் தடை எனப் பெயர்.

எஸ்டராக்கல் வேகமும் கொள்ளிடத் தடையால் பாதிக்கப் படுகிறது. உதாரணமாக, மிதைல் ஆல்கஹால் சுலபமாக எஸ்டரைக் கொடுக்கிறது. டெரிடியரி பூட்டைல் ஆல்கஹால் [$C(CH_3)_3OH$], எஸ்டரை அவ்வளவு சுலபமாகக் கொடுப்ப தில்லை. அதுபோலவே டிரைமிதைல் அசெட்டிக் அமிலம்

எஸ்டரை இலகுவாகக் கொடுப்பதில்லை. ஆனால், அசெட்டிக் அமிலம் சுலபமாக எஸ்டரைக் கொடுக்கிறது. இந்தத் தடையான செயலுக்கும் கொள்ளிடத் தடை என்றே பெயர்.

இதற்குச் சில விதிவிலக்குகளும் உண்டு. ஒரு சேர்மத்தின் வினைக்குக் கொள்ளிடத் தடைமாத்திரம் முக்கியமன்று என்பதை இவ் விதிவிலக்கிலிருந்து அறியலாம். ஃபீனைல் குளோரைடு நீரால் பகுக்கப்பட்டுச் சற்று மெதுவாகவே ஃபீனாலைக் கொடுக்கிறது. ஆனால், பிக்ரைல் குளோரைடை நீரால் பகுத்தால் வெகு சுலபமாக பிக்ரிக் அமிலம் (அல்லது டிரை நைட்ரோ ஃபீனால்) கிடைக்கிறது. பிக்ரைல் குளோரைடில் அதன் இரண்டு ஆர்த்தோ இடத்திலும் பெரிய $—NO_2$ தொகுதிகள் இருக்கின்றன. இருந்தும், கொள்ளிடத் தடை இல்லாமல் வினை நடக்கிறது.

$$C_6H_5Cl \xrightarrow[\text{மெதுவாக}]{H_2O} C_6H_5OH + HCl$$



பிக்ரைல் குளோரை பிக்ரிக் அமிலம்

வினாக்கள்

1. பேயரின் நிலைதிரிபு கொள்கையைப் பற்றித் தகுந்த உதாரணங்களுடன் விளக்குக. பின்பு தோன்றிய தழுவுதல்களைப் பற்றியும் எழுதுக.

2. பாலிமெதிலீன்களின் நிலைத்தன்மையைப் பற்றி விரிவான கட்டுரை ஒன்று வரைக.

3. சிறுகுறிப்பு எழுதுக:

(a) பெக்மன் இடமாற்றம்;

(b) கொள்ளிடத் தடை.

4. சிஸ்-டிரான்ஸ் ஐசோமெரிசம் என்றால் என்ன? இந்த ஐசோமெரிசத்தை மெலியிக் அமிலத்தையும் ஃபூமாரிக் அமிலத்தையும் எடுத்துக்கொண்டு விளக்குக.

5. ஆல்டாக்சைமின் வடிவ ஐசோமெரிசத்தை விவரிக்க.

6. குறிப்பு எழுதுக:

(a) கீடாக்சைமின் ஐசோமெரிசம்;

(b) வளையச் சேர்மங்களில் வடிவ ஐசோமெரிசம்.

7. இரட்டைப் பிணைப்பும் மும்மைப் பிணைப்பும் கூட்டு வினை புரியும்போது ஏற்படும் ஸ்டீரியோ வேதியியல் என்ன? விளக்குக.

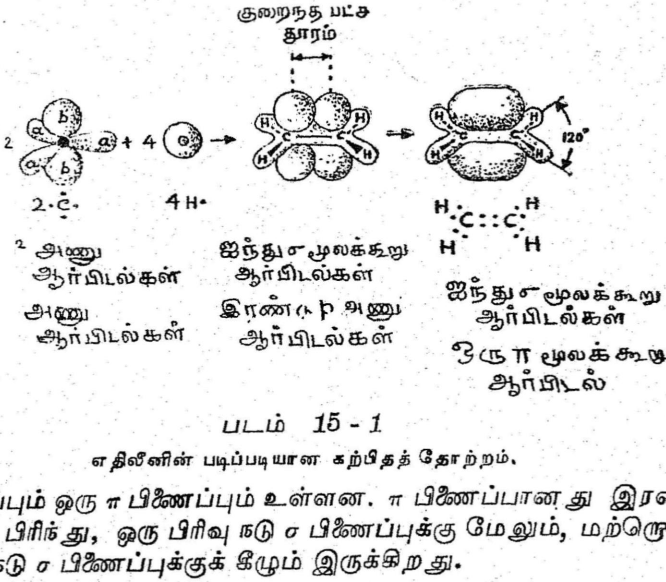
15. கூட்டு வினைகள்
(Addition Reactions)

அலிஃபாட்டிக் ஹைட்ரோகார்பன் சேர்மங்களைத் தெவிட்டாத சேர்மம், தெவிட்டிய சேர்மம் என இருவகையாகப் பிரிக்கலாம். தெவிட்டிய சேர்மத்திற்கு உதாரணங்கள் மீதேன், ஈதேன் முதலியன. இவற்றில் கார்பன் அணுவைச் சுற்றி ஒற்றைப் பிணைப்புகளே இருக்கும். தெவிட்டாத சேர்மங்களில் கார்பன் அணுக்களுக்கிடையில் இரட்டைப் பிணைப்பு அல்லது மும்மைப் பிணைப்பு இருக்கிறது. தெவிட்டிய சேர்மங்களில் பதிலீடுகளே உண்டு; கூட்டு வினைகள் கிடையா. தெவிட்டாத சேர்மங்கள் அணுவுடனோ, தொகுதியுடனோ சேர்ந்து கூட்டுச் சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றன. கார்பனுக்கும் கார்பனுக்கும் நடுவிலுள்ள இரட்டைப் பிணைப்பைத் தவிரக் கார்பனுக்கும் ஆக்சிஜனுக்கும் நடுவிலும் இரட்டைப் பிணைப்புகள் உண்டு. உதாரணமாக, கார்போனைல் தொகுதி $>C=O$. இந்தத் தொகுதி ஹைட்ரஜன் சயனைடு, சோடியம் பைசல்ஃபைட், அமோனியா போன்ற சேர்மங்களுடன் சேர்ந்து கூட்டுச் சேர்மங்களைத் தருகிறது.

இரட்டைப் பிணைப்புள்ள தெவிட்டாத சேர்மத்தை ஆல்க்கீன் என்றும் கூறலாம். ஆல்க்கீன்களுள் எதிலீன் என்பது எளிதான சேர்மம். இரட்டைப் பிணைப்பில் இரண்டு எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் உள்ளன. இரட்டைப் பிணைப்புகள் பிற சேர்மத்திற்கு எலெக்ட்ரான்களைக் கொடுக்கத் தயாராக இருப்பதால், இவைகளை எலெக்ட்ரான் கொடுப்பி (Electron donor) அல்லது கருகவர் தன்மையின (Nucleophilic) எனலாம். கொடுக்கப்படும் எலெக்ட்ரான்களைப் பெறுவதற்காக ஹைட்ரஜன், ஓசோன், உப்பீனிகள், ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகள் முதலியவைகளான எலெக்ட்ரான் பெறுவிகள் அல்லது

எலெக்ட்ரான் கவரும் (Electrophilic) உறுப்புகள் தயாராக இருக்கின்றன. இந்தச் சேர்க்கையைப் பற்றி இந்த அத்தியாயத்தில் விவரிப்போம்.

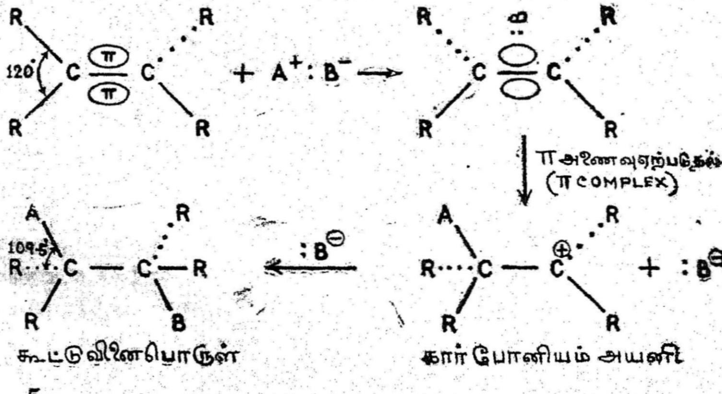
எதிலீனில் ஆர்பிட்டல் கலப்பினால் உண்டான எலெக்ட்ரான் அமைப்பைக் கீழே காணலாம். இதில் கீழே காட்டியுள்ளபடி ஐந்து σ மூலக்கூறு ஆர்பிட்டலும் இரண்டு p அணு ஆர்பிட்டலும் இருக்கின்றன. இரண்டு p ஆர்பிட்டலும் சேர்ந்து π மூலக்கூறு ஆர்பிட்டலைக் கொடுக்கின்றன. ஒவ்வொரு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டலையும் ஒரு பிணைப்பு எனலாம். ஆகையால், எதிலீனில் 5 σ



படம் 15 - 1

எதிலீனின் படிப்படியான கற்பிதத் தோற்றம்.

பிணைப்பும் ஒரு π பிணைப்பும் உள்ளன. π பிணைப்பானது இரண்டாகப் பிரிந்து, ஒரு பிரிவு நடு σ பிணைப்புக்கு மேலும், மற்றொரு பிரிவு நடு σ பிணைப்புக்குக் கீழும் இருக்கிறது.



π பிணைப்பு, σ-பிணைப்பு இவை இரண்டிலும் π-பிணைப்புக்கு வினைபுரியும் ஆற்றல் அதிகம். அது AB-யுடன் வினைபுரியும் போது, A-க்கும் B-க்கும் நடுவிலுள்ள எலெக்ட்ரான் இரட்டையை B-யை நோக்கித் தள்ளிவிட்டு, A முனையை மாத்திரம் தன்னை நோக்கி இழுக்கிறது. π - அணுவில் இதைக் காண்க. இந்த வினையால் கார்போனியம் அயனி கொண்ட அணுவும் உண்டாகிறது. இது கருகவர் பாதியான : $B^{(-)}$ உடன் இணைந்து வினைபொருளைக் கொடுக்கிறது. இதனால் π - பிணைப்புக்குப் பதிலாக இரண்டு σ-பிணைப்புகள் தோன்றுகின்றன என்பதைக் கவனிக்கவும். பழைய σ-பிணைப்புகள் இந்தக் கூட்டு வினையில் (Addition reaction) பங்கு கொள்ளவில்லை. இக் கூட்டு வினையின் பொழுது தொகுதிகளுக்கிடையேயுள்ள கோணங்களின் மதிப்பும் மாறுகிறது.

ஆல்க்கீன் ஹைட்ரஜன் கூட்டு

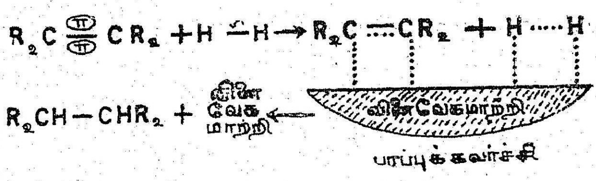
ஹைட்ரஜன் கூட்டுச் சேரும்போது மேலே கூறியதுபோல் π-இணைப்புச் சிதைக்கப்படுகிறது (ஆற்றல் 63 கி.காலரி/மோல்). அதனோடு ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறில் ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்கு இடையேயுள்ள ஒற்றை σ - பிணைப்பும் சிதைகிறது (104 கி.காலரி/மோல்). இந்த இரண்டு சிதைவிலிருந்தும் தோன்றுவது இரண்டு C—H σ - பிணைப்புகள் (ஒவ்வொரு பிணைப்புக்கும் 99 கி.காலரி/மோல்) ஆகும். ஆகையால், ஆல்க்கீனுடன் ஹைட்ரஜன் சேரும்போது வெப்ப ஆற்றல் வெளிவிடப்படுகிறது. இம்மாதிரி ஆற்றல் வெளிவிடும் வினைகள் பெரும்பாலும் தம்மிச்சையாக நேரும் (spontaneous) வினைகளாகும். இருந்தும், 'கிளர்வுகொள் ஆற்றல் (activation energy) அதிகமாக இருப்பதால் இதைக் குறைக்க இவ் வினைக்கு வினைவேக மாற்றிகள் தேவைப்படுகின்றன. நிக்கல், பிளாட்டினம் போன்ற உலோக வினைவேக மாற்றிகளே இங்குப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

$$R_2C = CR_2 + H - H \longrightarrow R_2\overset{H}{\overset{|}{C}} - \overset{H}{\overset{|}{C}}R_2 + \text{ஆற்றல்}$$

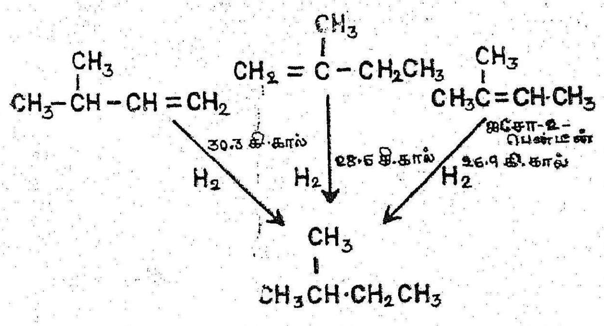
π-பிணைப்பு	σ-பிணைப்பு	இரண்டு	99 கி.காலரி × 2
63 கி.காலரி	104 கி.காலரி	σ-பிணைப்பு	= 198 கி.காலரி

மொத்த ஆற்றல்—167 கி.காலரி/மோல்

வெளியிடும் நிகர ஆற்றல் = 31 கி.காலரி (198—167)/மோல். வினைவேக மாற்றிகள் வினைபடு பொருள்களைப் பரப்புக் கவர்ச்சியால் (Absorption) தனது மேற்பரப்பில் இணைத்துக்கொள்கின்றன. இம் முறையில் $>C=C<$ -யின் π - பிணைப்பும் H - H-ன் σ - பிணைப்பும் முறிக்கப்பட்டுக் கூட்டு வினை ஆரம்பமாகிறது. பொருள் விளைந்தவுடன், வினைவேக மாற்றியின் பரப்பிலிருந்து விடுவிக்கப்பட்டு, சேர்மம் கிடைக்கிறது.



ஆல்க்கீனுடன் ஹைட்ரஜன் கூடுவதால் ஏற்படும் வெப்பம் ஆல்க்கீனின் உள்ளமைப்புக்குத் தகுந்தவாறு மாறுகிறது. கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள மூன்று ஆல்க்கீன்களில் ஹைட்ரஜன் கூட்டல் வெப்பம் (heat of hydrogenation) முறையே 30·3 கி. கால், 28·5 கி கால், 26·9 கால்/மோல் ஆகும். இதில் குறைந்த கூட்டல் வெப்பத்தை உடையது ஐசோ 2-பென்டீன் ஆகும். இதுவே மற்றப் பென்டீன்களைவிட நிலையான தன்மையுடையது என்று கொள்ளவேண்டும். ஹைட்ரஜன் கூட்டு வெப்பம் குறையக்குறைய ஆல்க்கீனின் நிலைத்தன்மையும் அதிகமானது என்று கொள்ளவேண்டும். இம் மாதிரியே நோக்குமிடத்து, டிரான்ஸ்-ஆல்க்கீன் சிஸ்-ஐசோமரைவிட ஒரு காலரி குறைவான ஹைட்ரஜன் கூட்டு வெப்பத்தைத் தருவதால் டிரான்ஸ் சேர்மம் சிஸ் சேர்மத்தைவிட நிலையானது என்று கொள்ளவேண்டும்.

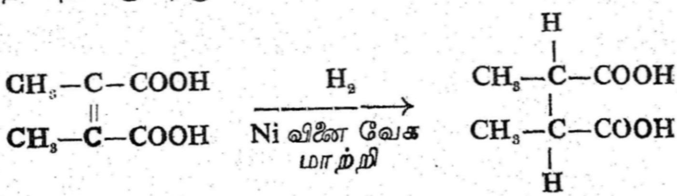


பூட்டீன்களை எடுத்துக்கொண்டு ஹைட்ரஜன் கூட்டு வெப்பத்தைச் சோதித்தால் அவைகளின் நிலைத்தன்மை கீழே கொடுத்துள்ள வரிசையில் இருப்பதைக் காணலாம். $R_2C=CR_2$ மிகக் குறைந்த வெப்பத்தையே ஹைட்ரஜனுடன் சேரும்போது வெளிவிடுகிறது; அதுவே மிக நிலையானதுமாகும்.

$$R_2C=CR_2 > R_2C=CHR > R_2C=CH_2 > RCH=CHR > RCH=CH_2 > CH_2=CH_2$$

ஹைட்ரஜன் கூட்டும் ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசமும்

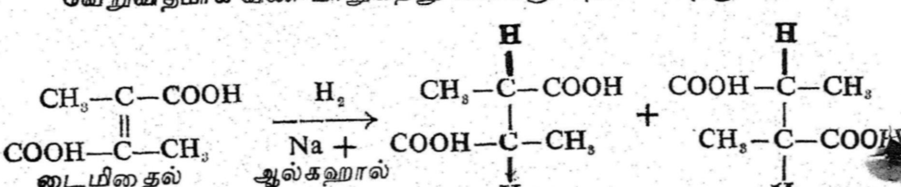
டைமிதைல் மெலீயிக் அமிலத்தை நிக்கல் வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜன் கூட்டல் (hydrogenation) செய்தால், மெசோ டைமிதைல் சக்சினிக் அமிலம் கிடைக்கப் பெறுகிறது. இதிலிருந்து, ஹைட்ரஜன் சேர்க்கை, சிஸ் டைமிதைல் மெலீயிக் அமிலத்துடன்தான் நடைபெறுகிறது எனத் தோன்றுகிறது.



டைமிதைல் மெலீயிக் அமிலம்

மெசோ டைமிதைல் சக்சினிக் அமிலம்

டைமிதைல் மெலீயிக் அமிலத்துடன் சோடியம் ஆல்கஹால் கலவையை வினைபுரியச் செய்தால், கலவையிலிருந்து வரும் ஹைட்ரஜன், டிரான்ஸ் அமிலத்துடன் தன்வினை புரிந்து dl-டைமிதைல் சக்சினிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. இதிலிருந்து, திண்ம வினைவேக மாற்றியைப் பயன்படுத்தும்போது வேறுவிதமாக வினை மாறுகிறது என்பது தெளிவாகிறது.



டைமிதைல் மெலீயிக் அமிலம்

dl-டைமிதைல் சக்சினிக் அமிலம்

இதைப் போலவே மும்மைப் பிணைப்புள்ள டைஃபீனைல் அசெட்டிலீன் அல்லது டோலனை எடுத்துக்கொண்டு நிக்கல் வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜனுடன் வினை புரியச் செய்தால், சிஸ்-ஸ்டீல்ஃபீன் கிடைக்கிறது. சோடியம் ஆல்கஹால் கலவையுடன் வினைபுரியச் செய்தால், டிரான்ஸ்-ஸ்டீல்ஃபீன் கிடைக்கிறது. இதிலிருந்து, நிக்கல் முன்னிலையில் டோலேனின் கூட்டல் சிஸ் வழியாக நடைபெறுகிறது என்றும், சோடியம் ஆல்கஹால் கலவையின் முன்னிலையில் டோலேனின் கூட்டல் டிரான்ஸ் வழியில் ஈடுபடுகிறது என்றும் தெரிய வருகிறது.

$$C_6H_5-C\equiv C\cdot C_6H_5 \xrightarrow[Ni]{H_2} \begin{matrix} C_6H_5-C-H \\ \| \\ C_6H_5-C-H \end{matrix}$$

டோலேன் — சிஸ்-ஸ்டீல் பீன்

$$C_6H_5C\equiv C\cdot C_6H_5 \xrightarrow[\text{சோடியம்+ஆல்கஹால்}]{H_2} \begin{matrix} C_6H_5-C-H \\ \| \\ H-C-C_6H_5 \end{matrix}$$

டிரான்ஸ்-ஸ்டீல்ஃபீன்

உப்பினிகளுடன் கூட்டு (Addition of Halogens)

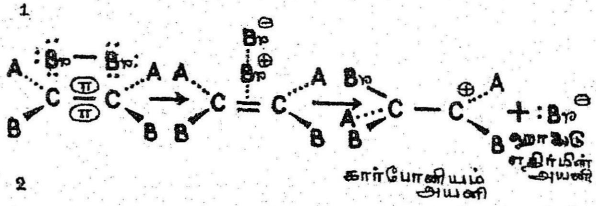
சாதாரண ஆல்க்கீன்கள் (Olefines or alkenes) வெகு சுலபமாக அறை வெப்பநிலையில் குளோரின் அல்லது புரோமினுடன் கூடுகின்றன. உப்பீனியை மந்தக் கரைப்பானான கார்பன் டெட்ரா குளோரைடில் வைத்துக்கொள்வது வழக்கம். கொடுக்கப் பட்ட சேர்மம் தெவிட்டாத சேர்மமா என்பதை அறிய புரோமின் நீருடன் வினைபுரியச் செய்வது வழக்கம். புரோமின் நீரின் நிறம் மறைந்தால் புரோமின் வினைபுரிகிறது என்றும், தெவிட்டாத சேர்மம் உள்ளது என்றும் கொள்ள வேண்டும்.

தாமஸ் மார்ட்டின் லௌரி என்ற ஆங்கில நாட்டு விஞ்ஞானி, இக் கூட்டைப் பற்றிப் பல சோதனைகள் புரிந்து, இவ் வினைக்கு முன் எலெக்ட்ரோமெரிக் மாற்றம் ஏற்படுகிறது என்றார். மேலும், இது படிப்படியாக நடைபெறுகிறது. குறைந்தது இரு படிகளாவது இருக்க வேண்டும். இதை மாக்கென்ஸி, ஃபிரான்சிஸ் என்ற இரு விஞ்ஞானிகளும் உறுதிப்படுத்தினர்.

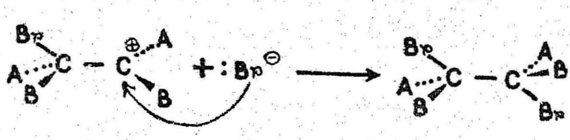
கார்பன்-கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்புள்ள சேர்மத்துடன் புரோமின் கரைசலைச் சேர்த்தவுடன் நிறம் மாறுகிறது. வெளி

யில் ஹைட்ரஜன் புரோமைடு வருவதில்லை. இதிலிருந்து, புரோமின் கூடுகிறது என்று தெரிகிறது. ஆல்க்கீனின் π-எலெக்ட்ரான்கள் ஹாலஜன் மூலக்கூறை முனைகொள்ளச் (polarisation) செய்கின்றன. இரட்டைப் பிணைப்புக்குச் சமீபமாக உள்ள ஹாலஜன் அணு எலெக்ட்ரான் கவர் அணுவாக (+)மாறி ஆல்க்கீனுடன் சேர்ந்து ஒரு π-அணைவைக் கொடுக்கிறது. இது ஒரு கார்போனியம் அயனியாகும். புரோமின் மூலக்கூறின் மற்றோர் அணுவானது பிணைப்பு எலெக்ட்ரானைத் தன்னுடனேயே எடுத்துக்கொண்டு பிரிந்து சென்று எதிர்மின் அயனியாகிவிடுகிறது. முதலில் விளைந்த அணைவுக்கும் இந்த அயனிக்கும் இரண்டாவது படியாக வினை ஏற்பட்டுக் கடைசியாக டைபுரோமா ஆல்க்கேன் கிடைக்கிறது. அணைவு அயனியான கார்போனியம் அயனி ஒரு வளையமுள்ள புரோமானியம் அயனியாக இருக்க வேண்டும் என்று கொள்வதற்கு ஏதுக்களும் இருக்கின்றன. இதைக் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள வழிமுறையிலிருந்து அறியலாம். உப்பீனி, ஆல்க்கீனுடன் கூடுவதன் வழிமுறையானது இரண்டு படிகளில் அயனிகள் வழியாக நடைபெறுகிறது.

1



2



முதலாவது படியில் கார்போனியம் அயனியும் ஹாலைடு அயனியும் உண்டாகின்றன.

இரண்டாவது படியில் ஹாலைடு அயனி கார்போனியம் அயனியை இரட்டைப் பிணைப்பு இருந்த தளத்திற்கு எதிர்ப் பக்கத்தில் மோதிச் சேருகிறது.

இம்மாதிரிக் கூட்டு வினையை அனங்கக உப்புகளான சோடியம் குளோரைடு, சோடியம் நைட்ரேட்டு முன்னிலையில் புரியச் செய்தால் மேலே குறிப்பிட்ட வழிமுறை சரியானது

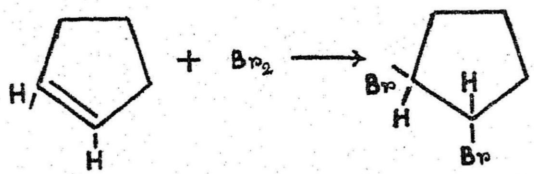
என்பதற்குத் தகுந்த சான்றுகள் கிடைக்கின்றன. இவ்வுப்பு களின் கருகவர் எதிர்மின் அயனிகள் வினைபொருள்களில் சேர்ந்திருப்பதைக் காணலாம்.

$$CH_2=CH_2+Br_2 \longrightarrow Br-CH_2\cdot\overset{\oplus}{C}H_2 \begin{cases} \overset{\ominus}{Cl} \longrightarrow Br-CH_2-CH_2-Cl \\ \overset{\ominus}{NO_3} \longrightarrow Br-CH_2-CH_2-NO_3 \end{cases}$$

ஆல்க்கீன்களுடன் சோடியம் குளோரைடோ, சோடியம் நைட்ரேட்டோ தனியாக வினைபுரியமாட்டா. ஆகையால், புரோமின் கூட்டலின் வழிமுறை இரண்டு படிகளில் நடக்கிறது என்பது புலனாகிறது.

கூட்டுச் சேர்க்கைக்குமுன் (லௌரியின் கொள்கைப்படி) எலெக்ட்ரோமெரிக் மாற்றம் ஏற்படுகிறது என்பதையும் நிரூபிக்கலாம். கருகவர் (nucleophilic) தொகுதியான $-CH_3$ தொகுதியை எதிலீனில் பதிலீடு செய்தால் எலெக்ட்ரோமெரிக் மாற்றம் சுலபமாக ஏற்படும். ஆகையால், புரோமினானது மிதைல் எதிலீனுடன் துரிதமாகவும் சுலபமாகவும் கூட வேண்டும். இது அவ்வாறே நடக்கிறது. மிதைல் தொகுதிக்குப் பதிலாக எலெக்ட்ரான் கவர் (electrophilic) தொகுதியான $-COOH$ அல்லது Brஐப் பதிலீடு செய்தால் எலெக்ட்ரோமெரிக் மாற்றம் குறையவேண்டும். ஆகையால், புரோமின் கூட்டு வினை தாமதமாகவே நடைபெற வேண்டும். வயனைல் புரோமைடான $CHBr=CH_2$-வை புரோமினுடன் கூடச் செய்து பார்த்ததில், அவ் வினை மிகவும் தாமதமாகவே நடைபெறுகிறது என்பது தெரியவந்தது.

புரோமின், சைக்ளோ ஆல்க்கீன்களுடன் கூடுவதைப் பார்ப்போம். சைக்ளோபென்டீன், புரோமினுடன் சேர்ந்து டிரான்ஸ் 1, 2-டைபுரோமோ சைக்ளோ பென்டேனைக் கொடுக்கிறது. இரட்டைப் பிணைப்பின் ஒரே பக்கத்திலிருந்து ஒரே படியில் இரு புரோமின் அணுக்களும் சேர்ந்திருந்தால் சிஸ் ஐசோமர்தான் கிடைத்திருக்கும். சிஸ் கிடைக்கப்பெறாததால் முதலாவது படியில் கார்போனியம் அயனி தோன்றுகிறது என்றும், அது கார்பன்-கார்பன் பிணைப்பை அச்சாக வைத்துச் சுழலமுடியாது என்றும் தெரிகிறது. சுழற்சி உண்டு எனில் சிஸ் - டிரான்ஸ் இரண்டும் கிடைத்திருக்கும். அவ்வாறு கிடைக்காமல் டிரான்ஸ் ஒன்றே கிடைத்திருக்கிறது.



சைக்ளோபென்டீன் — டிரான்ஸ் 1,௨ டைபுரோமோ சைக்ளோ பென்டேன்

இரட்டைப் பிணைப்பில் ஹாலஜன் கூட்டும் ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசமும்

சிஸ்-டிரான்ஸ் ஐசோமர்களான மெலீயிக் அமிலத்தையும் ஃபூமாரிக் அமிலத்தையும் எடுத்துக்கொள்வோம். மெலீயிக் அமிலம் ஒரு சிஸ் ஐசோமர். அதில் இரு கார்பாக்சிலிக் தொகுதி களும் கார்பன் அணுவுக்கு ஒரே பக்கத்தில் உள்ளன. ஃபூமாரிக் அமிலம் ஒரு டிரான்ஸ் ஐசோமர். இதில் இரு கார்பாக்சி தொகுதிகளும் கார்பன் அணுக்களுக்கு எதிர்ப்புறங்களில் இருக்கின்றன.

முதலில் மெலீயிக் அமிலத்தை எடுத்துக்கொண்டு அதனுடன் புரோமினைக் கூட்டுச் சேர்ப்போம். இரட்டைப் பிணைப்புக்கு ஒரே பக்கத்தில் புரோமின் அணுக்கள் வந்து சேருகின்றன என்று கொண்டால், கீழே கொடுத்துள்ளபடி, மெசோ டைபுரோமோ சக்சினிக் அமிலந்தான் கிடைக்க வேண்டும். ஆனால், அவ்வாறு கிடைக்கப்பெறாமல் dl-ரசிமிக் அமிலந்தான் கிடைக்கிறது. இது மேலே கொடுத்த புரோமின் கூடல் வழிமுறைக்கு எதிரானது. தனியாகக் கார்போனியம் அயனி உண்டாகிறது என்றும், சுழற்சியின்மையை விளக்கக்

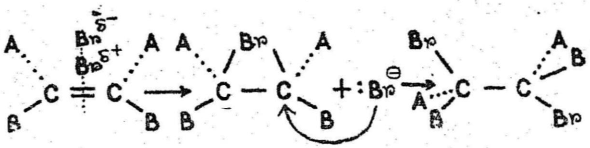
$$\begin{array}{c} H-C-COOH \\ \| \\ H-C-COOH \end{array} + Br_2 \longrightarrow \begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-Br \\ | \\ H-C-Br \\ | \\ COOH \end{array}$$

மெலீயிக் அமிலம் — மெசோ α, α' - டைபுரோமோ சக்சினிக் அமிலம்

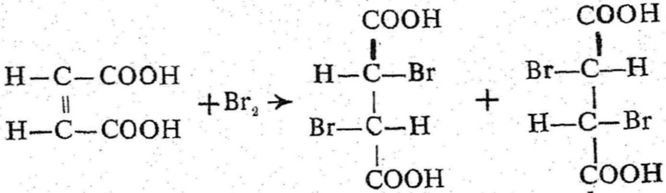
குறிப்பு : இவ்வினை சரியில்லை.

கார்போனியம் அயனியானது சைக்ளிக் புரோமோனியம் அயனியாக இருக்க வேண்டும் என்றும் பின்னால் விளக்கி

யிருக்கும் வளைய உள்ளமைப்பைக் (Robertsand Kimball, 1937) கொடுத்திருக்கிறார்கள். இவ் வளைய அமைப்பானது ஏன் டிரான்ஸ் வடிவ டைபுரோமோ சேர்மம் கிடைக்கிறது என்பதையும், சுழற்சியின்மை எது என்பதையும் எடுத்துக் காட்டுகிறது.



அது, முதலில் சைக்ளிக் புரோமோனியம் அயனியாக மிளிர்ந்து, இரண்டாவது புரோமின் எதிர்மின் அயனித் தளத்திற்கு எதிர்ப் புறத்தில் அம்பினால் காட்டியபடி சேருகிறது என்பதையும் உறுதிப்படுத்துகிறது.

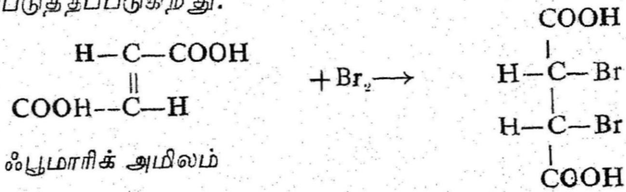


d *l*

a, *a*′-டைப்ரோமோ சக்சினிக் அமிலம்

இம்மாதிரி தளத்திற்கு மாற்றுப் பக்கத்தில் வந்து கூடு வதற்கு 'டிரான்ஸ்-கூட்டு' எனப் பெயர் வழங்கப்படுகிறது.

இப்பொழுது ஃப்யூமாரிக் அமிலத்தை எடுத்துக்கொண்டு, அதனுடன் புரோமின் மூலக்கூறு வினைபுரியும்போது கிடைக்கப் பெறும் கூட்டுச் சேர்மத்தின் ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசத்தைக் கவனிப்போம். ஃப்யூமாரிக் அமிலம் புரோமினுடன் கூடி மெசோ *a*, *a*′-டைபுரோமோ சக்சினிக் அமிலத்தையே கொடுக்கிறது. இதிலிருந்து டிரான்ஸ் கூட்டுதான் நடைபெறுகிறது என்பது உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது.



ஃப்யூமாரிக் அமிலம்

மெசோ *a*, *a*′-டைபுரோமோ சக்சினக் அமிலம்

கார்பன் - கார்பன் மும்மைப் பிணைப்புடன் புரோமின் கூட்டுச் சேரும்போது என்ன நேருகிறது என்பதைக் கவனிப்போம். அசெட்டிலீன் டைகார்பாக்சிலிக் அமிலம் புரோமினுடன் சேர்ந்து டைபுரோமோஃபூமாரிக் அமிலத்தைத் தருகிறது. இந்தச் சோதனையும், புரோமினுடன் சேரும்போது கூட்டானது டிரான்ஸ் கூட்டின் வழியாகவே நேருகிறது என்பதை மேலும் உறுதிப்படுத்துகிறது.

$$COOH-C\equiv C-COOH \xrightarrow{Br_2} \begin{matrix} Br-C \quad COOH \\ \| \\ COOH-C-Br \end{matrix}$$

அசெட்டிலீன் டைகார்பாக்சிலிக் அமிலம் → டைபுரோமோஃபூமாரிக் அமிலம்

ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகளுடன் கூடல் (Addition of Hydrogen Halides)

ஆல்க்கீன்கள் என்ற இரட்டைப் பிணைப்புச் சேர்மங்கள் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு, ஹைட்ரஜன் புரோமைடு, ஹைட்ரஜன் ஐயோடைடுடன் வினைபுரிந்து ஆல்க்கைல் ஹாலைடுகளைக் கொடுக்கின்றன. ஆல்க்கீனை மந்தக் கரைப்பானில் கரைத்து, அக்கரைசலின் வழியாக நீரற்ற ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு வாயுவைச் செலுத்தி இவ் வினை புரியப்படுகிறது. ஆல்க்கீனுடன் சேரும் ஊக்கம் HI-இடம் அதிகமாகவும் HCl-இடம் குறைவாகவும் உள்ளது. அதன் வரிசை $HI > HBr > HCl$ என்றவாறு உள்ளது. சமச்சீரில்லாத (unsymmetric) ஆல்க்கீன் $R-CH=CH_2$ போன்ற சேர்மத்தைஎடுத்துக்கொண்டு அதனுடன் HBrஐக் கூட்டு வினை புரியச் செய்தால், இரண்டுவித ஐசோமர்கள் விளைபொருளாகக் கிடைக்கப்பெறலாம். R-க்குப் பதில் CH_3 தொகுதியை வைத்துக் கொண்டால் $CH_3-CH=CH_2$ (புரோபீன்) ஆகும்.

$$CH_3-CH=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br + CH_3-\underset{}{\overset{Br}{\overset{|}{C}}}H-CH_3$$

புரோபீன் → 1-புரோமோ புரோபேன் + 2-புரோமோ புரோபேன்

நடைமுறையில் இரண்டும் சம அளவில் கிடைக்கப்பெறவில்லை. அதிக அளவில் 2-புரோமோ புரோபேன்தான் கிடைக்கப் பெறுகிறது. மற்ற ஐசோமர் மிகச் சிறிய அளவிலேயே கிடைக்கிறது.

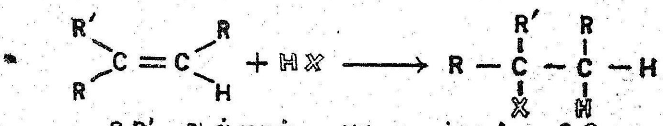
அதுபோலவே ஐசோபூட்டீனை எடுத்துக்கொண்டு HBr உடன் வினைபுரிந்தால், பெருமளவில் **2-புரோமோ-2-மிதைல் புரோபேனும்** மிகச் சிறிய அளவில் **1-புரோமோ-2-மிதைல் புரோபேனும்** கிடைக்கின்றன.

$$CH_3-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}=CH_2+HBr \longrightarrow CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-CH_2Br+CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_3$$

1-புரோமோ-2-மிதைல் புரோபேன்   2-புரோமோ-2-மிதைல் புரோபேன்

இம்மாதிரி கூட்டு வினையைக் கண்டுபிடித்த மார்க்கௌனிகாஃப் என்ற ருஷ்ய விஞ்ஞானி 1869-ல் ஒரு விதியை வெளியிட்டார். இதற்கு **மார்க்கௌனிகாஃப் விதி** என்றும், இக் கூட்டு வினைக்கு மார்க்கௌனிகாஃப் கூட்டு வினை என்றும் பெயரிட்டிருக்கிறார்கள். இந்த விதி கீழ்வருமாறு:

'சமச்சீரில்லாத கூட்டுக் கரணி (Addenda) ஆல்க்கீனுடன் அயனி முறையில் கூடும்போது கரணியின் ஹைட்ரஜன் (அல்லது நேர் மின்முனை) இரட்டைப் பிணைப்பில் ஈடுபட்டுள்ள அதிக ஹைட்ரஜனைக் கொண்டுள்ள கார்பன் அணுவுடன் சேரும்'.



'இரட்டைப் பிணைப்பில் ஈடுபட்டுள்ள இரண்டு கார்பன் அணுக்களுடன் ஒரே எண்ணிக்கையில் ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் சேர்ந்திருந்தால், வினைபொருளாகக் கிடைக்கும் இரண்டு ஐசோமர்களும் சமமூலக்கூறு அளவில் இருக்கும்'.

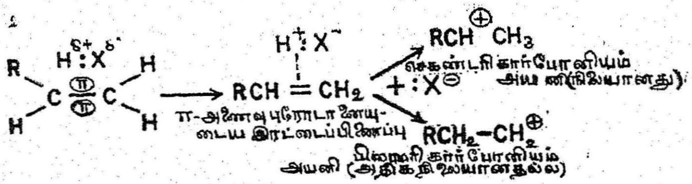
$$C_2H_5\cdot CH=CH\cdot CH_3+HBr \longrightarrow C_2H_5-CH_2-\overset{Br}{\overset{|}{C}H}-CH_3$$

2-பென்டீன்   2-புரோமோ பென்டேன்

$$+\ C_2H_5-CH-\overset{Br}{\overset{|}{C}H_2}-CH_3$$

3-புரோமோ பென்டேன்

இக் கூட்டு வினையின் வழிமுறையைக் கீழே கொடுக்கப் பட்டுள்ளவாறு விளக்கலாம். அமிலமான HX-ன் புரோட்டான், ஆல்க்கீனின் π-எலெக்ட்ரான்களுடன் வீரியமற்ற முறையிலே இணைந்திருக்கிறது. இதனால் π-அணைவு ஏற்பட்டுக் கார்போனியம் அயனியைத் தருகிறது. சமச்சீர் இல்லாத ஆல்க்கீனுடன் கூடும்போது இரண்டு விதமான கார்போனியம் அயனிகள் உண்டாகின்றன. அதில் நிலையானதே நிலைத்து நிற்கிறது. அதுவே :X⁽⁻⁾ என்ற எதிர்மின் அயனியுடன் உடனே வேக மாக வினைபுரிந்து வினைபொருளைக் கொடுக்கிறது. இம்மாதிரி நிலையான கார்போனியம் அயனியைக் கொடுக்கும் தன்மை டெர்டியரி கார்பனில் அதிகமாகவும், செகண்டரி கார்பனில் சற்றுக் குறைவாகவும், பிரைமரி கார்பனில் மிகக் குறைவாகவும் இருக்கிறது. [டெர்டியரி > செகண்டரி > பிரைமரி]. வினை இதிலும் இரண்டு படியிலே நடப்பதைக் கவனிக்க.





பர் ஆக்சைடு விளைவு (Peroxide Effect)

1933ஆம் ஆண்டில் எம். காராச் என்பவரும். எஃப். மேயோ என்பவரும் சிகாகோ பல்கலைக்கழகத்தில் எதிர் மார்கெளனி காஃப் கூட்டு வினையைக் கண்டுபிடித்தனர். இவ் வினைக்கு வேண்டியது சிறிதளவு ஆக்சிஜன் அல்லது ஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடாகும். ஆல்க்கீனும் ஹைட்ரஜன் புரோமைடும் கூட்டு வினை புரியும்போது ஆக்சிஜன் அல்லது ஹைட்ரஜன் பர்ஆக் சைடு இருந்தால், எதிர் மார்க்கெளனிகாஃப் கூட்டு நடைபெறு கிறது. இதைப் பர்ஆக்சைடு விளைவு என்றும் கூறுவது வழக்கம்.

ஹைட்ரஜன் குளோரைடு கூட்டும் ஹைட்ரஜன் ஐயோடைடு கூட்டும் பர்ஆக்சைடு விளைவைக் கொடுப்பதில்லை.

$R \cdot CH = CH_2 + HBr$ —

பர்ஆக்சைடு முன்னிலையில் ⟶ $R \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. எதிர் மார்க்கௌனிகாஃப் கூட்டு

பர்ஆக்சைடு இல்லாதபோது ⟶ $R—\underset{}{\overset{Br}{\overset{|}{C}H}}—CH_3$ மார்க்கௌனிகாஃப்கூட்டு

பர்ஆக்சைடு விளைவின் வழிமுறை, முன்பு கூறப்பட்ட (உப்பீனிகளின் கூட்டு) கார்போனியம் அயனி வழியாக வகுத்த வழிமுறையில் இல்லை. இது புது மாதிரியானது. இதில் தனி உறுப்புகள் (Free radicals) சம்பந்தப்பட்டிருக்கின்றன. இந்தத் தனி உறுப்புச் சங்கிலி வழிமுறை கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

சங்கிலித் தொடர் ஆரம்பத்தில் பர்ஆக்சைடான R·O·OR (அங்ககப் பர்ஆக்சைடும் எதிர் மார்க்கௌனிகாஃப் வினையே தருகிறது) வெப்பத்தாலோ அல்லது ஒளிவேதியியல் (Photo-chemical) முறையாலோ பிளக்கப்பட்டுத் தனி ஆல்காக்சி (ஹைட்ரஜன் பர்ஆக்சைடாயிருந்தால் ஹைட்ராக்சி) தொகுதியைக் கொடுக்கிறது. இது HBr உடன் மோதி புரோமின் அணுவைத் தருகிறது. சங்கிலித் தொடர்வினையின் தொடர்ச்சியில் இந்த புரோமின் அணு ஆல்க்கீனுடன் வினை புரிந்து கூட்டுச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. கொடுக்கும்போது செகண்டரி சேர்மம் அதிக நிலைத்தன்மையுள்ளதாக உள்ளது. நிலைத்தன்மையின் வரிசை டெர்சியரி > செகண்டரி > பிரைமரி ஆகும். வினைபொருள் கிடைக்கும்போது அதனுடன் ஒரு தனி புரோமின் அணுவும் கிடைப்பதால், அந்த அணு இரண்டாவது ஆல்க்கீன் மூலக்கூறுடன் சேர்ந்து வினைபொருளைக் கொடுக்கிறது. இவ்வாறு சங்கிலி தொடர்ந்துகொண்டேயுள்ளது.

குறிப்பு: சங்கிலித் தூண்டி—புரோமின் அணு; புள்ளி (·) எலெக்ட்ரானைக் குறிக்கிறது.

$$RO:OR \longrightarrow 2RO\cdot$$

$$RO\cdot + HBr \longrightarrow RO:H + Br\cdot$$

சங்கிலி வினை

$$Br\cdot + R\cdot CH = CH_2 \longrightarrow$$

— $R\dot{C}HCH_2Br$
செகண்டரி தனி வகுப்பு
(நிலைத்தன்மை உண்டு)

— $RCHBr.CH_2\cdot$
பிரைமரி தனி உறுப்பு
(நிலைத்தன்மை குறைவு)

$$R\dot{C}HCH_2Br + HBr \longrightarrow RCH_2CH_2Br + Br\cdot$$

எதிர் மார்க்கௌனி
காஃப் விளைபொருள்

சல்ஃப்யூரிக் அமிலக் கூட்டு (Addition of Sulphuric Acid)

ஆல்க்கீன்கள் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தில் கரையும் தன்மையுடையன; ஆல்க்கேன்கள் கரைவதில்லை. இதைப் பயன்படுத்தி ஆல்க்கீனையும் ஆல்க்கேனையும் பிரிக்கலாம்.

ஆல்க்கீன்கள் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் சேர்ந்து ஆல்கைல் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட் என்ற சேர்மத்தைக் கொடுக்கின்றன. இந்த சல்ஃபேட் சேர்மம் நீரால் பகுக்கப்பட்டு ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கவல்லது. இம்முறையைப் பயன்படுத்தி செகண்டரி, டெர்சியரி ஆல்கஹால்களை விளைவிக்கலாம்.

சல்ஃப்யூரிக் அமிலக் கூட்டின் வழிமுறை ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு கூட்டின் வழிமுறைக்கு ஒப்பானது. அது அயனிக் கூட்டு முறையேயாகும். சமச்சீரற்ற ஆல்க்கீனுடன் சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் கூடும்போது மார்க்கௌனிகாஃப் விதி முற்றிலும் பின்பற்றப்படுகிறது.

$$CH_2 = CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3.CH_2O.SO_3H$$

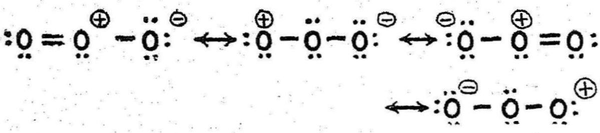
எதிலீன் — ஈதைல் ஹைட்ரஜன் சல்பேட்

$$R\cdot CH = CH_2 + H-O-\overset{O}{\underset{O}{S}}-OH \longrightarrow \underset{O.SO_2OH}{RCH}-CH_3$$

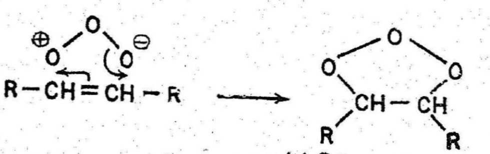
ஆல்க்கீன் — ஆல்கைல் ஹைட்ரஜன் சல்பேட்

ஓசோனின் கூட்டும் ஓசோனல் பகுப்புமுறையும் (Ozone Addition and Ozonalysis)

இப் பகுப்பு முறையால் ஆல்க்கீனில் இரட்டைப் பிணைப்பு எங்கு உள்ளது என்பதை அறியலாம். ஓசோனின் உள்ளமைப்பு ஓர் உடனிசைவுக் கலப்பு (Resonance hybrid) முறையில் அமைந்திருக்கிறது.

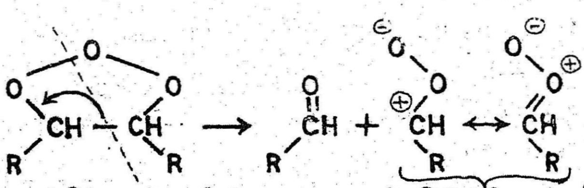


ஆல்க்கீனை மந்தக் கரைப்பானில் கரைத்துக்கொண்டு அதனூடே ஓசோனைச் செலுத்தினால் ஆல்க்கீனின் இரட்டைப் பிணைப்புடன் ஓசோன் கூடுகிறது. முதலில் உண்டாகும் சேர்மத்திற்கு 'மாலோசனைடு' எனப் பெயர். இது நிலையற்றதாகையால் உள்ளமைப்பில் மாற்றமடைந்து ஆல்க்கீன் ஓசோனைடைக் கொடுக்கிறது:

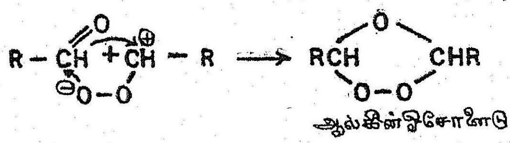


ஆல்க்கீன் மாலோசனைடு

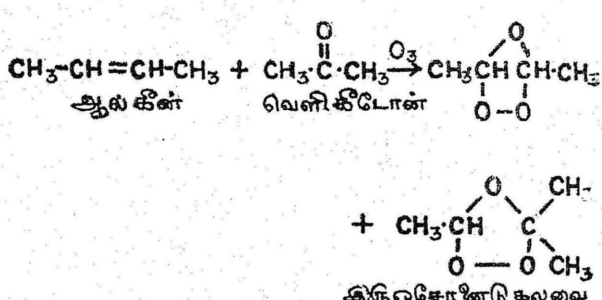
முதலில் மாலோசனைடு பிளந்து ஆல்டிஹைடையும் ஓர் இருமுனை அயனியையும் (Zwitter ion) தருகிறது. இந்த இருமுனை அயனி வேறு முறையில் அதே ஆல்டிஹைடுடன் சேர்ந்து நிலையான ஓசோனைடைத் தருகிறது.

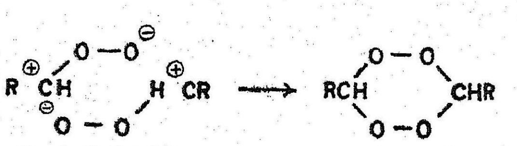


ஆல்க்கீன் மாலோசனைடு ஆல்டிஹைடு இருமுனை அயனி

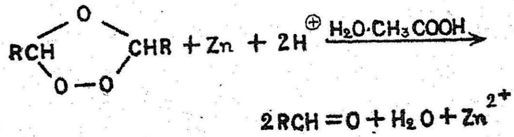


இதற்குச் சான்றாக, ஆல்க்கீனுடன் ஓசோன் சேரும்போது வேறோர் ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோன் பக்கத்தில் இருந்தால் அதனுடைய ஓசோனைடும் கலந்து காணப்படுகிறது. தனித்திருக்கும் இருமுனை அயனி, ஆல்க்கீனிடமிருந்து வந்த ஆல்டிஹைடுடனும் சேரலாம்; வெளியிலிருந்து சேர்க்கப்பட்ட ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோனுடனும் சேரலாம். இருமுனை அயனி தனித்து உண்டாக்கப்படுகிறது என்பதற்கு மற்றொரு நிரூபணம், 'டைபர் ஆக்சைடு' சேர்மம் கிடைப்பதாகும். இதைக் கீழே காண்க.

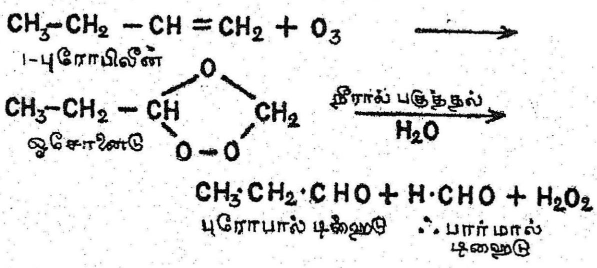




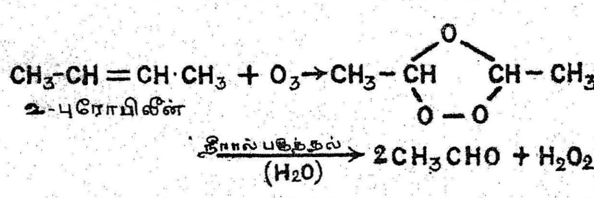
• • ஓசோனைடுகளைப் பிரித்தெடுக்க முடியாது. அவைகள் திடீரென வெடிக்கும் தன்மையுடையவை. ஆகையால், சின்க் உலோகத்தாலோ அல்லது வேறு ஒடுக்கக் கரணியாலோ கரைசலிலேயே ஆக்சிஜன் ஒடுக்கம் செய்தால், சிதைந்து ஆல்டிஹைடைக் கொடுக்கிறது. சில ஆல்க்கீன்கள் ஓசோன் பகுப்பு முறையில் கீட்டோன்களையும் கொடுக்கும்.



ஓசோனைடுகளை ஆக்சிஜன் ஒடுக்கத்தால் சிதைக்காமல் நீரால் பகுத்தும் சிதைக்கலாம். இதற்கு உதாரணமாகப் புரோபிலீன் ஓசோனைடை எடுத்துக்கொண்டு நீரால் பகுத்தால், ஃபார்மால் டிஹைடும் புரோபால் டிஹைடும் கிடைக்கின்றன.



2-புரோபிலீனை எடுத்துக்கொண்டு ஓசோனைடை விளைவித்து ஓசோன் பகுப்பு முறையால் பகுத்தால், இரண்டு அசெட்டால் டிஹைடு மூலக்கூறுகள் கிடைக்கும். இதிலிருந்து, இரட்டைப் பிணைப்பு நடுவில் இருக்கிறது என்பதை அறிய ஏது கிடைக்கிறது.



டைபோரேனுடன் கூடல்

1956ஆம் ஆண்டில், புர்டு பல்கலைக் கழகத்தைச் சேர்ந்த எச். சி. பிரௌன் என்பவர் ஆல்க்கீனின் இரட்டைப் பிணைப்புடன் 0°-லிருந்து 25°-க்குள் டைபோரேன் (B_2H_6) சுலபமாகச் சேருகிறது என்பதைக் கண்டுபிடித்தார். இது ஒரு புதிதாகக் கண்டுபிடிக்கப்பட்ட கூட்டு வினை. இதனால் விளையும் பயன்கள்

பலப்பல. இதற்கு ஹைட்ரோபோரேஷன் (Hydroboration) வினை எனப் பெயர். டிரை-n- ஆல்க்கைல் போரேனை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் (காரக் கரைசலிலுள்ள ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடால்), பிரைமரி ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது.

இரட்டைப் பிணைப்புடன் கூட்டு

$$6CH_2=CH_2 + B_2H_6 \xrightarrow{0^\circ} 2CH_3\,CH_2 - \underset{}{\overset{CH_2\cdot CH_3}{\overset{|}{B}}} - CH_2\,CH_3$$

டிரை ஈதைல் போரேன்

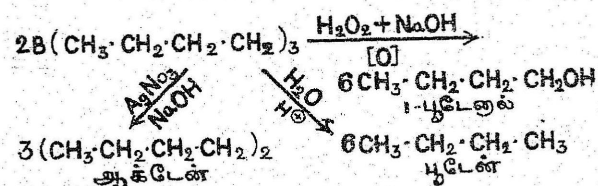
1-பூட்டீனை எடுத்துக்கொண்டால் எதிர் மார்க்கௌனிகாஃப் கூட்டு வினையையே காணலாம். டைபோரேனின் ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் ஹைட்ரஜன் குறைவாக உள்ள கார்பனையே சேர்ந்து அடைகின்றன.

$$6\,CH_2\cdot CH_2\cdot CH=CH_2 + B_2H_6 \longrightarrow 2\,B\,(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_3$$

1-பூட்டீன் டிரைn-பூடைல் போரேன்

ஆல்க்கைல் போரேனின் வினைகள்

டிரை-n-ஆல்க்கைல் போரேனை நீரில் கரைந்த அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்தால் ஆல்க்கேனைத் தருகிறது. சில்வர் நைட்ரேட் காரக் கரைசலுடன் வினைபுரியச் செய்தால் அதிகக் கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட ஆல்க்கேன்களையும் கொடுக்கிறது. ஆகையால், டிரை-n-ஆல்க்கைல் போரேன், அங்ககச் சேர்மங்களைத் தொகுக்கப் பயன்படும் ஒரு முக்கிய சேர்மம் எனச் சமீப காலத்தில் கருதுகிறார்கள்.



ஆல்க்கீனின் பலபடியாக்கல் (Polymerisation of Alkenes)

அநேக வினை வேக மாற்றிகளின் தூண்டுதலால் ஆல்க்கீன்கள் ஒன்றுக்கொன்று கூடிக் கூட்டுப் பலபடியாக்கலைத்

(addition polymerisation) தருகின்றன. இந்தப் பலபடிக்குப் (polymer) பாலி ஆல்க்கின்கள் (Polyalkenes) எனப் பெயர். ஒவ்வோர் ஆல்க்கின் மூலக்கூறுக்கும் ஒருபடி (Monomer) எனப் பெயர். பல சிறிய ஒருபடிகள் சேர்ந்தது பலபடியாகும். இக் கூட்டின் வழிமுறைகளை நான்கு விதமாகப் பிரிக்கலாம். அவை: 1. தனி உறுப்புப் பலபடியாக்கல் (Free radical polymerisation), 2. கோவார்டினேஷன் பலபடியாக்கல் (Coordination polymerisation), 3. எதிர் அயனிப் பலபடியாக்கல் (Cationic polymerisation), 4. நேர் அயனிப் பலபடியாக்கல் (Anionic polymerisation) என்பனவாம்.

1. தனி உறுப்புப் பலபடியாக்கல் முறை

தனி உறுப்பின் (Free radical) வழியாகக் கூட்டுச் சேருவதால் இக் கூட்டுவினைக்கு இப் பெயர் வந்தது. எதிலீனை 100°-ல் 15,000 ப்சி (Psi) அழுத்தத்திற்கு 0·01 % ஆக்சிஜனுடன் உட்படுத்தினால், பாலி எதிலீன் என்ற பலபடி கிடைக்கிறது. இது சீசா செய்வதற்கும், அரிதிற்கடத்திகள் செய்வதற்கும் பயன் படுத்தப்படுகிறது. பதிலீடு செய்யப்பட்ட

$$n\,CH_2=CH_2 \xrightarrow[0{\cdot}01\%\ O_2]{100^\circ\ 15,000\ Psi} (CH_2) = CH_{2n}n = 600 - 1000{\cdot}$$

எதிலீனும் இம் மாதிரி பலபடியாக்கலுக்கு உட்படுகிறது. இம்மாதிரி எதிலீனிலிருந்தும், பதிலீடு செய்யப்பட்ட எதிலீனிலிருந்தும் கிடைக்கப் பெற்ற பலபடியை வயனைல் பலபடி எனக் கூறுவதும் உண்டு. $CH_2=CH$ என்ற தொகுதி வயனைல் தொகுதியாகும். இதுவே ஒரு படியில் இருப்பதால் இப் பெயர் வந்தது. டெட்ராஃபுளூரோ எதிலீன் $F_2\,C=CF_2$ பலபடியாதலால் கிடைக்கப்பெறும் பலபடிக்குப் பெயர் டெஃப்லான் ஆகும். இதுவே தெரிந்து இருக்கும் பொருள்கள் எல்லாவற்றிலும் மிக மந்தமாகவும் செயலற்றும் இருக்கும் பலபடியாகும்.

வயனைல் பலபடியாக்கல், முன்பு கூறியதுபோல் தனி உறுப்பின் உதவியால் நடைபெறுகிறது எனக் கண்டுபிடித்திருக்கிறார்கள். இதன் வழிமுறைப்படி வினையைத் தொடக்குவது (initiate) பர்ஆக்சைடில் இருந்துவந்த தனி உறுப்பாகும். இந்தத் தனி உறுப்பு வயனைல் ஒருபடியுடன் (Monomer) சேர்ந்து

ஒரு புதுத் தனி உறுப்பைக் கொடுக்கிறது. கீழே (2) ஐப் பார்க்கவும். இது பிறகு மற்றொரு புதிய வயனைல் தொகுதியுடன் சேர்ந்த இருபடி (Dimer) உறுப்பைத் தருகிறது. இது பிறகு புதுத் தொகுதிகளுடன் சேர்ந்து முப்படி, பிறகு பலபடியைத் தந்து பிறகு தானாகவே இந்தச் சங்கிலித்தொடர் ஓர் இடத்தில் நின்றுவிடுகிறது.

1. $$\mathrm{RO{-}OR \longrightarrow 2\,RO\cdot}$$

பர்ஆக்சைடு   தனி உறுப்பு

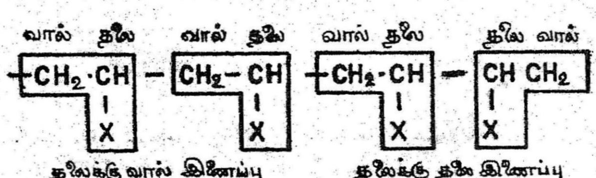
2. $$\mathrm{RO\cdot + CH_2{=}\underset{\underset{X}{|}}{CH} \longrightarrow RO{-}CH_2{-}\underset{\underset{X}{|}}{CH}}$$

வயனைல் சேர்மம்   ஒருபடியுடன் சேர்ந்த தனி உறுப்பு

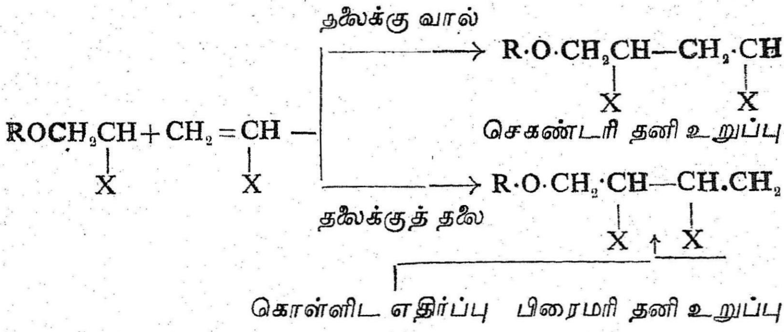
3. $$\mathrm{RO{-}CH_2{-}\underset{\underset{X}{|}}{CH} + CH_2{=}\underset{\underset{X}{|}}{CH} \longrightarrow RO\cdot CH_2{-}\underset{\underset{X}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{X}{|}}{CH}}$$

இருபடியுடன் தனி உறுப்பு

வயனைல் பலபடிகள் 'தலைக்கு வால்' இணைப்பால் இணைந்திருக்கின்றன என்று மேலேயுள்ளபடி தெரியவருகிறது. இதற்கு முக்கியக் காரணம், தலைக்குவால் படி இணைப்பில் செகண்டரி தனி உறுப்புகள் இருப்பதே யாகும். இது தலைக்குத்தலை படி இணைப்பிலுள்ள பிரைமரி தனி உறுப்பைவிட நிலையான தன்மை உடையதாகும். தலைக்குவால் இணைப்பு நிலையானதாக இருப்பதற்கு மற்றொரு காரணம், பதிலீட்டுத் தொகுதிகளான X அருகில் இல்லாததாகும். தலைக்குத்தலை இணைப்பில் X-தொகுதி

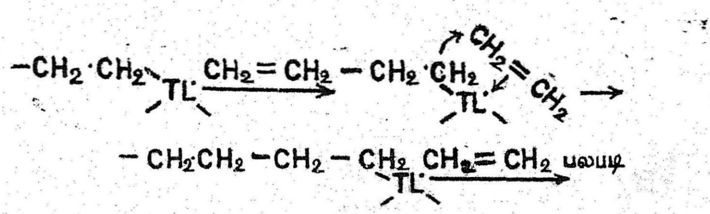


கள் இரண்டும் அருகில் இருப்பதால், கொள்ளிட எதிர்ப்பு (Steric repulsion) தோன்றுகிறது.



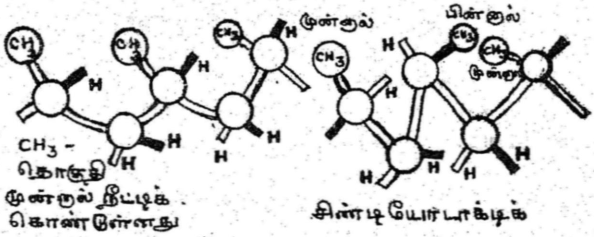
2. கோவார்டினேஷன் பலபடியாக்கல் முறை

இம் முறையைக் கே. சீக்லர் என்ற ஜெர்மன் நாட்டு விஞ்ஞானியும் ஜி. நாட்டா என்ற இத்தாலி நாட்டு விஞ்ஞானியும் கண்டுபிடித்தனர். இதற்காக 1963ஆம் ஆண்டு இவர்களுக்கு நோபல் பரிசு வழங்கப்பட்டது. இவர்கள் ஆல்க்கீன்களைப் பல படியாக்க சீக்லர் வினைவேக மாற்றியைப் (Ziegler catalyst) பயன் படுத்தினர். இவ் வினைவேகமாற்றியானது டிரை ஈதைல் அலுமினியம் $(C_2H_5)_3$ Al, டைடேனியம் டெட்ராகுளோரைடு $(TiCl_4)$ மற்றும் மந்தமான திண்மங்கள் கலந்த கலவையாகும். இம் முறையில் வேண்டாத பிரிவுகள் பலபடிகளில் ஏற்படுவதில்லை. குறைந்த நேரத்தில் பலபடி கிடைக்கப்பெறுகிறது. முதலாவதாகக் கூறிய தனி உறுப்பு முறையைவிடச் சாதாரணக் குறைந்த வெப்ப அழுத்த நிலையில் வினை நடைபெறுகிறது. இம் முறையால் கிடைத்த பலபடிச் சேர்மம், முதல் முறையால் கிடைத்த சேர்மத்தைவிட அழுத்தமானதாகவும் உறுதியானதாகவும் உள்ளது. இதன் வழிமுறை சற்றுச் சிக்கலானது. இருப்பினும், தோராயமாகக் கீழ்க்காணுமாறு எழுதலாம்.



சீக்ளர் முறையின் மற்றோர் அனுகூலம், இவ் வினைவேக மாற்றியின் உதவியால் தகுந்த மந்தத் திண்மங்களை வினைவேக

மாற்றியில் சேர்த்து ஸ்டீரியோ மாற்றங்களைப் பலபடியின் அமைப்பில் புகுத்தலாம். பாலிபுரோபிலீனில் மூன்றுவித ஸ்டீரியோ ஐசோமர்கள் உண்டு. ஐசோடாக்டிக்கில் CH_3 தொகுதிகள் ஒரே பக்கமாக இருக்கின்றன. சிண்டியோ டாக்டிக்கில் (Syndiotactic)CH_3 தொகுதிகள் ஒன்று முன்பக்கமும், மற்றொன்று பின் பக்கமுமாக இருக்கின்றன. அடாக்டிக்கில் (Atactic) CH_3 தொகுதிகள் முறைப்படி இல்லாமல் உள்ளும் வெளியும் இருக்கும்.



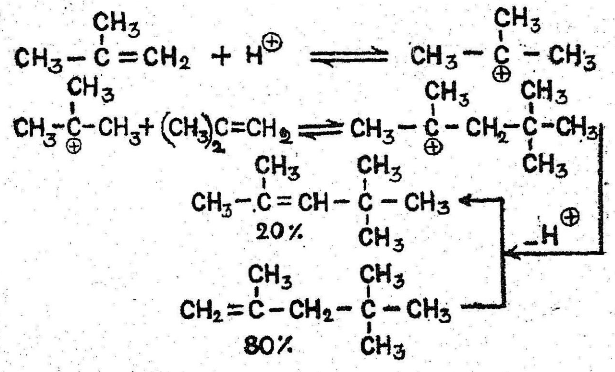
ஐசோடாக்டிக்
(ISOTACTIC)

ஐசோடாக்டிக் பலபடியானது; உருகுநிலை அதிகமுள்ள தாகவும், பலமுள்ள இழையைக் கொடுப்பதாகவும் இருக்கிறது. அடாக்டிக் பலபடியானது மென்மையாகவும் ரப்பரைப் போன்றும் இருக்கிறது.

3. எதிர் அயனிப் பலபடியாக்கல் முறை

இதில் கார்போனியம் அயனி வழிமுறை பின்பற்றப்படு கிறது. அமில வினைவேக மாற்றி இம் முறையில் பயன்படுத்தப் படுகிறது. இவ் வினையின் முக்கிய அனுகூலம், பெட்ரோலி யத்தில் கிடைக்கும் ஐசோபூட்டீனை 60% சல்ஃபூரிக் அமிலத் துடன் வினைபுரியச் செய்து, எட்டுக் கார்பனுள்ள இரண்டு ஆல்க்கின்களாக மாற்றுவதேயாகும். இதற்கு இருபடியாக்கல் (Dimerisation) என்று பெயர். கிடைக்கும் சேர்மத்தின் பெயர் டைஐசோபிட்யூடிலீன் (Diisobutylene).

(1)

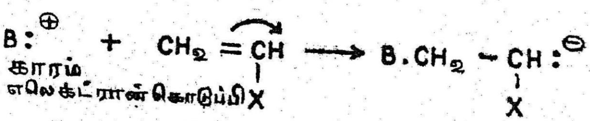


(2) ஐசோபியூடீன் —100°C வெப்பநிலையில் BF_3 முன்னிலையில் பலபடியாகி ரப்பரைப்போன்ற திண்மப் பாலி ஐசோபியூடிலீன் $(CH_2\,C\,(CH_3)_2)_n$—n சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது அதன் மூலக்கூறு எடை 400,000.

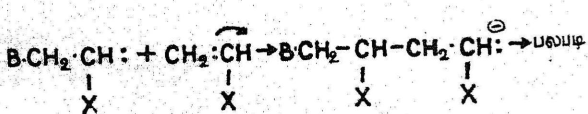
4. நேர் அயனி பலபடியாக்கல் முறை

அது கார்பேன் அயனி வழிமுறையில் நடைபெறுகிறது. எலெக்ட்ரானைக் கொடுக்கும் தன்மையுடைய காரமே அவ்வினையைத் தூண்டுகிறது.

(1)

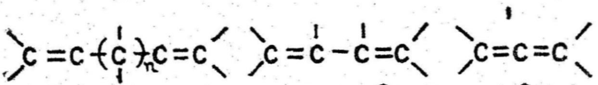


(2)



டையீன்கள் (Dienes) அமைப்பு

இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புள்ள சேர்மங்களை டையீன்கள் என்கிறோம். இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புகளுக்கு நடுவில் அதிகக் கார்பன் அணுக்கள் இருப்பின், ஒவ்வோர் இரட்டைப் பிணைப்பும் தனி இரட்டைப் பிணைப்பின் வினையையே தருகிறது. இதைத் தனித்தியங்கும் இரட்டைப் பிணைப்புகள் எனலாம். இணை டையீன்களாவன (Conjugated dienes), இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புக்கும் நடுவில் ஓர் ஒற்றைப் பிணைப்புள்ளவையே.



தனித்தியங்கும் டையீன்கள் இணை டையீன்கள் அல்லீன்கள்

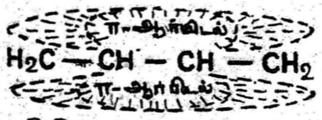
அல்லீன்கள் முக்கியமான சேர்மங்கள் என்று கருதப்படவில்லை. இணை டையீன்களையே இங்கு விளக்கத்திற்கு எடுத்துக் கொள்ளவேண்டும். முக்கியமான இணை டையீன், 1,3 பூட்டா டையீன் $CH_2=CH\text{-}CH=CH_2$ ஆகும். தனித்தியங்கு டையீனைவிட இணை டையீன்கள் நிலைத்தன்மையுடையவை. இதனுடைய ஹைட்ரஜன் ஏற்ற வெப்பம் (Heat of hydrogenation 57·1கி.காலரி/மோல்). இரண்டு 1-பியூடீன் ($CH_3\text{-}CH_2 \cdot CH=CH_2$ 30·3 கி. காலரி/மோல்) ஹைட்ரஜன் ஏற்ற வெப்பத்தைப் காட்டிலும் 3·5 கி.காலரி/மோல் ($2\times 30{\cdot}3-57{\cdot}1=3{\cdot}5$) குறைவு. இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புக்கும் நடுவிலுள்ள ஒற்றைப் பிணைப்பின் இடைதூரம் 1·46A° இது சாதாரண ஒற்றைப் பிணைப்புத் தூரமான 1·54A°ஐவிடக் குறைவு. இதிலிருந்து, அந்த ஒற்றைப் பிணைப்புக்கு இரட்டைப் பிணைப்பின் தன்மையும் சிறிது உண்டு எனத் தெரிகிறது. இணை டையீன்களின் தனிக் குணங்களைப் பிரதிபலிக்கும் முறையில் உடனிசைவு(Resonance) முறைப்படி அதன் உள்ளமைப்புக் கீழே கொடுத்துள்ளவாறு எழுதப்படுகிறது.

$$CH_2=CH-CH=CH_2 \leftrightarrow \cdot CH_2-CH=CH-CH_2\cdot$$

$$\leftrightarrow \overset{\oplus}{C}H_2-CH=CH-\overset{..\ominus}{C}H_2 \leftrightarrow \overset{..\ominus}{C}H_2-CH=CH-\overset{\oplus}{C}H_2$$

அடிப்படை உள்ளமைப்புகள் (CONONICAL STRUCTURE)

1,3 பூட்டாடையீனில் இரட்டைப் பிணைப்புகளின் π எலெக்ட்ரான்கள் நான்கு கார்பன் அணுக்களின் மேலும் போர்வைபோல் போர்த்திக்கொண்டிருப்பதைக் கீழே காணலாம்.

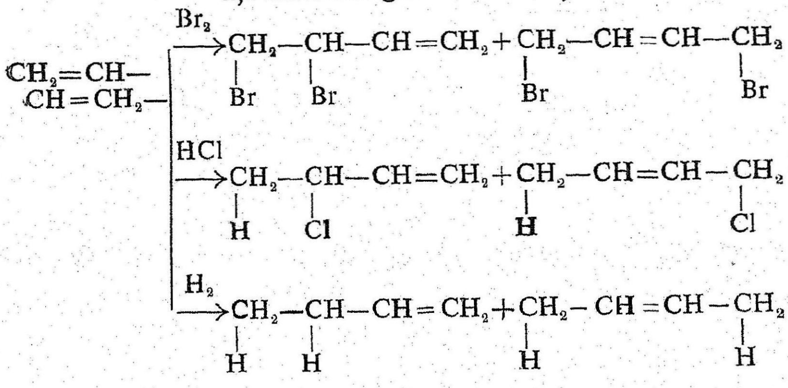


1,3-பூடா டையீனின் ஒரு மூலக்கூறு ஆர்பிடல்

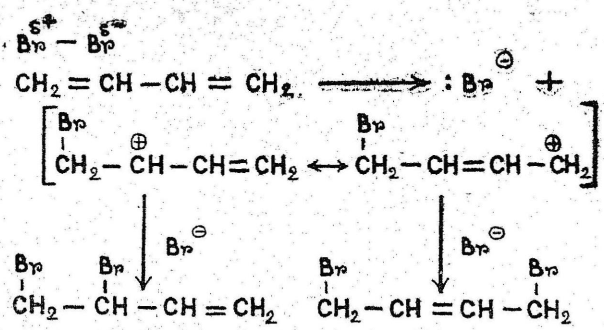
இணை டையீனுடன் கூடல் (Addition to Conjugated Double Bonds)

ஒரு மோல் புரோமின் அல்லது ஹைட்ரஜன் குளோரைடு சேரும்போது இரண்டு விதமான வினைபொருள்கள் கிடைக்கின்றன. ஒன்று 1, 2 கூட்டு வினைபொருள்; மற்றொன்று 1, 4 கூட்டு வினைபொருள். இரண்டாது வினைபொருளே அதிகமாகக் கிடைக்கிறது. இரண்டாவது வினைபொருள் ஏற்படுவது இணை டையீனுடைய தனிக்குணமாகும்.

1,2-வினைபொருள் *1,4*-வினைபொருள்



ஒரு மோல் கரணியுடைய வினை மேலே தரப்பட்டுள்ளது. இரண்டாவது மோல், புரோமினோ ஹைட்ரஜன் குளோரைடோ ஹைட்ரஜனோ வினைபுரியும்பொழுது எஞ்சியுள்ள இரட்டைப் பிணைப்புடன் சேர்ந்து கூட்டு வினைபொருளைக் கொடுத்துவிடுகிறது. மேலே கூறியிருப்பது ஒரு மோல் வினைபடு பொருளுக்கே (Reactant) பொருந்தும்.

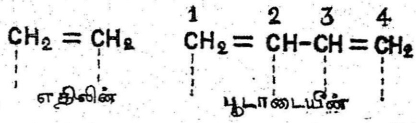


1,2 கூட்டு 1,4 கூட்டு

இம்மாதிரியான இணை டையீனின் முதல் கூட்டு இருவிதக் கார்போனியம் அயனிகள் கொண்ட இடைநிலை அமைப்புகளைக் கொண்டு விளக்கப்படுகிறது.

எதிர்மின் புரோமின் அயனி, எந்த இடத்தில் எலெக்ட்ரான் சுமை அதிகக் குறைவாகக் காணப்படுகிறதோ, அந்த இடத்தில் சேரும். 4ஆவது இடத்தில் எலெக்ட்ரான் சுமை மிகக் குறைவு எனத் தெரிகிறது. அதனால் இரண்டு வினைபொருள்களிலே 1, 4 கூட்டுப் பொருளே அதிகமாகக் கிடைக்கப்பெறுகிறது.

தீயல் என்பவருடைய பகுதி இணை திறன் கொள்கை (Thiele's Theory of Partial Valency): இது பழைமையான கொள்கை. மேலே இணை டையீனில் ஏற்பட்ட 1, 4 கூட்டுவினையை விளக்க 1899ஆம் ஆண்டில் தீயல் என்பவர் ஒரு கொள்கையை விடுத்தார். இதற்குப் பகுதி (partial) இணைதிறன் கொள்கை எனப் பெயர். இவர் கூற்றின்படி, இரட்டைப் பிணைப்பு இருக்கும் இடங்களிலெல்லாம் இணை திறன் முழுவதும் பயன்படுத்தப்படவில்லை. குறைந்த அளவுள்ள பகுதி இணைதிறன் விடப்பட்டுள்ளது. இதைப் புள்ளிக் கோட்டின் மூலம் கீழே காண்க.



கூட்டுச் சேர்மம் ஏற்படுவது என்பது இம்மாதிரி விடுபட்ட பகுதி இணை திறனைப் பொறுத்தது. பூட்டா டையீனில் 2ஆவது கார்பன் அணுவில் இருக்கும் பகுதி இணைதிறனும், அதை அடுத்து 3ஆவது கார்பனுடன் இருக்கும் பகுதி இணைதிறனும் சேர்ந்து நடுநிலையாகிக் (neutralise) கொள்கின்றன. கடைசியில் எஞ்சியிருக்கும் பகுதி இணை திறன் 1-கார்பனிலும் 4-கார்பனிலும் விட்டுவைக்கப்பட்டுள்ளது. ஆகையினால்தான், பூட்டா டையீன் புரோமினுடன் சேரும்போது 1, 4 டைபுரோமோ பியூட்டீன் கிடைக்கப் பெறுகிறது.

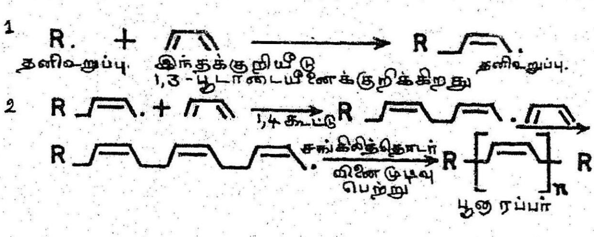
$$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br-CH=CH-CH_2Br$$

பூடாடையீன் 1,4 டைபுரோமோபூடீன்

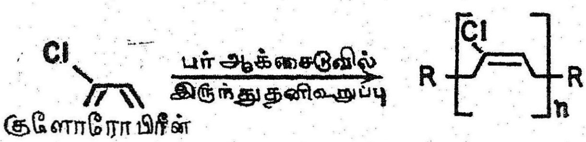
எதிலீனில் இம்மாதிரிப் பகுதி இணைதிறன் அடுத்தடுத்து இருந்தாலும் கூட்டுப் பொருள் ஏற்படுகிறது. அவை நடுநிலையாக்கப்படவில்லை. இதற்குக் காரணம் இரண்டுக்கும் நடுவே இரட்டைப் பிணைப்பு இருப்பதே என்று தீயல் கொள்கை கூறுகிறது.

இணை டையீனில் பலபடியாக்கல் (Polymerisation in Conjugated Dienes)

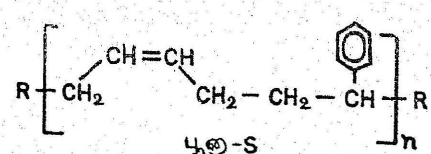
இணை டையீன்களைப் பலபடியாக்கல் வியாபார முறையில் முக்கியத்துவம் வாய்ந்ததாகும். ஏனெனில், பூனு, நியோபிரீன், பூனு-S, பூனு-N போன்ற செயற்கை ரப்பர்கள் இணை டையீனின், அதிலும் முக்கியமாக பூட்டாடையீனின் பல படிகளாகும். 1, 3-பூட்டாடையீனைப் பலபடியாக்கத் தூண்டுவதற்குத் தனி உறுப்புகளைப் (Free radicals) பயன்படுத்துகிறார்கள். 1, 4-கூட்டு முறையில் பலபடி கிடைக்கிறது. இப் பலபடிக்குப் பூனு ரப்பர் எனப் பெயர். இது மிருதுவானது; வல்கனைசேஷனால் இதனைக் கடினப்படுத்தலாம். இதன் வழிமுறை :

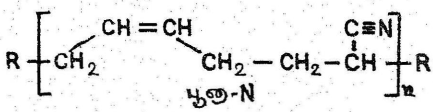


பூனு ரப்பரானது 1927-ல் முதன் முதலாக வெளிவந்த செயற்கை ரப்பராகும். 2-குளோரோ 1, 3-பூட்டாடையீனைப் பலபடியாக்கி நியோபிரீன் (Neoprene) என்ற செயற்கை ரப்பரைச் செய்தார்கள். இது இயற்கை ரப்பரைவிட உயர்ந்த பண்புடையது. எண்ணெய், பெட்ரோல், கரிமக் கரைப்பான்களுடன் வினைபுரியாது.

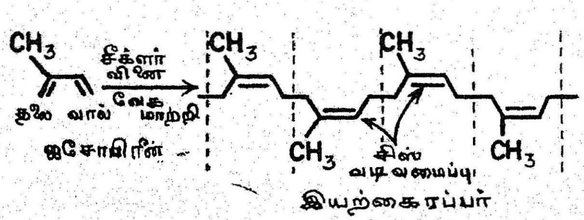


உடன் பலபடியாக்கல் (Co-polymerisation) முறையால் 1, 3 பூட்டாடையீனையும், ஸ்டைரீனையும் ($C_6H_5—CH=CH_2$) சேர்த்துப் பலபடியாக்கி பூனா-S ரப்பரும்; 1, 3 பூட்டாடையீனையும் அக்ரைலோ நைட்ரைலுவையும் ($CH_2=CH-C\equiv N_2$) சேர்த்துப் பலபடியாக்கிப் பூனா-N (Buna—N) ரப்பரும் கிடைக்கப்பெறுகின்றன.

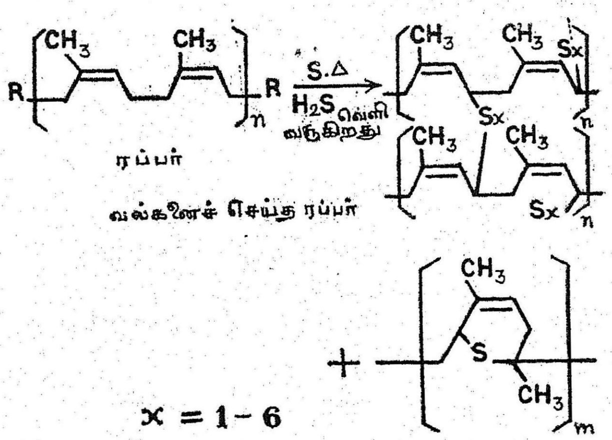




இயற்கையில் ரப்பர் மரத்தின் பாலிலிருந்து அசெட்டிக் அமிலத்தைச் சேர்த்துப் பிரிக்கப்பட்ட ரப்பர், சிஸ்-2-மீதைல் 1, 3, பூட்டாடையீன் பலபடியாகும். 2-மீதைல் 1, 3-பூட்டாடையீன் ஐசோபிரீன் என்று கூறப்படுகிறது. இதனுடைய தலைக்குவால் சேர்ந்த பலபடியே இயற்கை ரப்பராகும். சிக்ளர் வினைவேகமாற்றியைப் பயன்படுத்திச் சமீபத்தில் இயற்கை ரப்பரைச் செயற்கை முறையில் தொகுத்தனர். இயற்கை ரப்பரின் அமைப்பும், தொகுப்பும்:



குறிப்பு: புள்ளிக் கோடுகளுக்கு இடையே இருப்பது ஓர் ஐசோபிரீன் அலகாகும். வல்கனைசேஷனின் (Vulcanisation) வழிமுறை தனி உறுப்பு முறையாகும். இரண்டு பலபடிக்கு நடுவில் சல்ஃபர் அணுக்கள் சென்று பிணைந்து கொள்கின்றன. இம்மாதிரி நடுவே சல்ஃபர் அணுவால் பிணைக்கப்பட்ட பலபடிச் சங்கிலித் தொடர் முன்பு இருந்ததைவிடப் புது பலத்தையும் பண்பையும் பெறுகிறது.



கார்பன்-கார்பன் மும்மைப் பிணைப்புடன் கூட்டு (Addition to Carbon-Carbon Triple Bonds)

மும்மைப் பிணைப்பைக்கொண்ட சாதாரணச் சேர்மம் அசெட்டிலீனாகும். ஒவ்வொரு பிணைப்புக்கும் இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் வீதம் இரு கார்பனுக்கும் நடுவில் இச் சேர்மத்தில் மூன்று எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் இருக்கின்றன. கார்பன்-கார்பன் மும்மைப் பிணைப்பைக் கொண்ட சேர்மங்கள் எலெக்ட்ரான் கவர் கூட்டுவினையிலும் கருக்கவர் கூட்டுவினையிலும் பங்குகொள்கின்றன.

$$H-C:::C-H$$

(1) **ஹாலஜன், ஹாலஜன் அமிலக் கூட்டு** (Addition of Halogen and Halogen Acids)

$$HC\equiv CH \xrightarrow{Cl-Cl} (CH^{\oplus}=CHCl) \rightarrow ClHC=CHCl \xrightarrow{Cl_2} Cl_2HC-CHCl_2$$

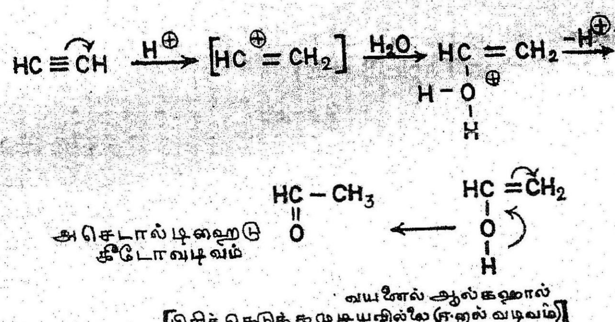
ஹைடிரஜன் குளோரைடு கூடுவதற்கு வினைவேக மாற்றியான $HgCl_2$-ம் $AlCl_3$-ம் தேவைப்படுகின்றன. HCl, HBr, HI இவை மூன்றும் கூப்ரஸ் குளோரைடு முன்னிலையில் அசெட்டிலீனுடன் கூட்டுச் சேர்ந்து வயனைல் ஹாலைடு, எதிலிடீன் ஹாலைடுகளைத் தருகின்றன.

$$CH\equiv CH \xrightarrow[HgCl_2]{HCl} H_2C=CHCl \xrightarrow[AlCl_3]{HCl} H_3C\cdot CHCl_2$$

வயனைல் குளோரைடு   எதிலிடீன் குளோரைடு

(2) **நீருடன் கூட்டு**

அசெட்டிலீனின் முக்கியமான கூட்டுவினைகளில் இது ஒன்றாகும். நீர்த்த கந்தக அமிலத்தின் உதவியால் மெர்க்குரிக் சல்ஃபேட்டு, இரும்பு சல்ஃபேட்டு வினைவேகமாற்றிகளின் முன்னிலையில் 95° வெப்பநிலையில் அசெட்டிலீன் நீருடன் கூடுகிறது.



(3) ரெப்பி என்பவர் அசெட்டிலீனை ஃபார்மால்டிஹைடுடன் காப்பர் அசெட்டிலைடு வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் வினை புரியச் செய்து 2-பியூட்டிலீன் 1,4-டையாலை வருவித்தார். இது, வினைவேக மாற்றியின் உதவியால் ஹைட்ரஜனுடன் சேர்ந்து பூட்டேன் 1 : 4-டையாலைக் கொடுக்கிறது. இதிலிருந்து இரண்டு

மூலக்கூறுகள் நீரை நீக்கினால் பூட்டாடையீன் கிடைக்கப்பெறு கிறது.

$C_2H_2 + 2CH_2O \longrightarrow HOCH_2{\cdot}C{\equiv}C.CH_2OH$

அசெட்டிலீன் ஃபார்மால்டிஹைடு — 2-பூட்டைன் 1:4-டையால்

$\downarrow$ $2H_2$/வினைவேகமாற்றி

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xleftarrow{-2H_2O} OH(CH_2)_4OH$

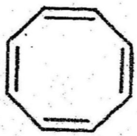
பூட்டாடையீன் — பூட்டேன் 1:4-டையால்

(4) **அசெட்டிலீனைப் பலபடியாக்கல்** (Polemerisation of Acetylene)

பர்த்திலாட் 1866ஆம் ஆண்டிலேயே, அசெட்டிலீனைக் காய்ச்சினால் பென்சீனும் மற்ற ஹைட்ரோ கார்பனும் கிடைக்கப் பெறுகின்றன என்று கண்டுபிடித்தார். 1940ஆம் ஆண்டில், ரெப்பி என்பவர், அசெட்டிலீனைப் பலபடியாக்கி சைக்ளோ ஆக்டா டெட்ரீனைப் பெறலாம் என நிரூபித்தார். அசெட்டிலீனை டெட்ரா ஹைட்ரோ ஃபூரான் கரைப்பானில் கரைத்து, நிக்கல் சயனைடு வினைவேக மாற்றியுடன் 20 வாயு மண்டல அழுத்தத்தில் 60°-70°-ல் சூடுபடுத்தினால், சைக்ளோ ஆக்டா டெட்ரீன் கிடைக்கப் பெறுகிறது.

$4C_2H_2 \longrightarrow C_8H_8$

சைக்ளோ ஆக்டா டெட்ரீன் C_8H_8



இவ் வினையில் கூப்ரீன் $C_{40}H_{40}$ என்ற கார்க் போன்ற சேர்மமும் கிடைக்கிறது.

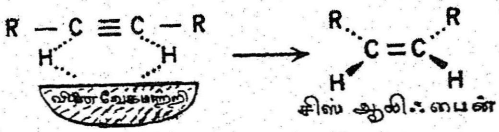
குறிப்பு: இதே சைக்ளோ ஆக்டா டெட்ரீனை மிகக் கஷ்டப் பட்டுப் பல ஆண்டுகளுக்குமுன் வேறு வழியில் வில்ச் டாட்டர் என்ற விஞ்ஞானி தொகுத்திருந்தார்.

(5) **ஹைட்ரஜனுடன் கூடல்**

இரு பதிலீடுகள் கொண்ட அசெட்டிலீன், வினைவேகமாற்றி யின் முன்னிலையில், ஹைட்ரஜனுடன் கூட்டுச் சேர்ந்து

சிஸ் ஆலிஃபைனைத் தருகிறது. இதற்குப் பயன்படுத்தப்படும் வினைவேக மாற்றி Pb-Pd-$CaCO_3$, ரனே நிக்கல், இரும்புப் பவுடர் முதலியவைகளையும் வினைவேக மாற்றியாகப் பயன்படுத்தலாம். வினைவேக மாற்றி அசெட்டிலீனை உறுதியாகப் பரப்புக் கவர்ச்சியால்பிடித்துக் கொள்கிறது என்று ஊகிக்கவேண்டியுள்ளது. ஏனெனில், சோடியம் நீர்ம அமோனியாவைப் பயன்படுத்தியோ அல்லது சின்க்கையும் அசெட்டிக் அமிலத்தையும் பயன்படுத்தியோ அல்லது லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடு உதவியாலோ அசெட்டிலீனை ஒடுக்கம் செய்தால், டிரான்ஸ் ஆலிஃபைனே கிடைக்கிறது.

இதிலிருந்து, சிஸ் ஆலிஃபைனே முதலில் உண்டாகிறது என்பதையும், மறுபடியும் ஐசோமராக மாறியே டிரான்ஸ் ஆலிஃபைன் கிடைக்கப்பெறுகிறது என்பதையும் ஊகிக்கின்றனர்.



வளைய இடைநிலை (Cyclie transition state)

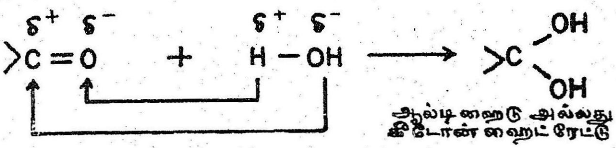
('ஹைட்ரஜன் கூட்டும் ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசமும்' என்ற தலைப்பிலும் 'ஆல்க்கீனும் ஹைட்ரஜன் கூட்டும்'என்பதன் கீழும் பார்க்கவும்.)

கார்போனைல் கூட்டு வினைகள் (Carbonyl Addition Reactions)

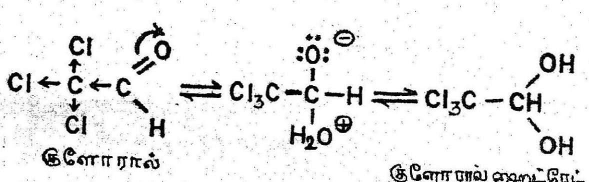
கார்போனைல் தொகுதியைப் பெற்றிருப்பவை ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும் ஆகும். அவைகள் (a) நீருடனும் ஆல்கஹாலுடனும், (b) சோடியம் பைசல்ஃபைட்டுடனும், (c) ஹைட்ரஜன் சயனைடுடனும், (d) அமோனியா அல்லது அதன் பதிலீட்டுச் சேர்மங்களுடனும் வினைபுரியும் தன்மை யுடையவை.

1) **நீருடன் கூட்டு**: நீரில் கரைந்திருக்கும்பொழுது அசெட்டால்டிஹைடு ஹைட்ரேட்டாக இருக்கிறது என்பதற்குச் சான்றுகள் இருப்பினும், திண்ம ஹைட்ரேட்டைத் தனியாகப் பிரித்தெடுக்க முடியவில்லை. O^{18} ஐசோடோப்புக் கொண்ட நீருடன் வைத்திருக்கும்போது நீருக்கும் ஆல்டிஹைடுக்கும் இடையில் O^{18} இடமாற்றம் ஏற்படுகிறது என்பதும் தெரியவந்திருக்கிறது. இதனால் $CH_3CHO + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH(OH)_2$ என்ற நேர்-

எதிர்வினை உண்டு என்பது தெளிவாகிறது. மேலும், புறச் சிவப்பு உட்கவர் நிறமாலையிலிருந்தும் (Absorption spectra) ஆல்டிஹைடு நீரில் கரைந்திருக்கும்போது கார்பனைல் தொகுதியை இழந்திருக்கிறது என்பது தெரிகிறது.

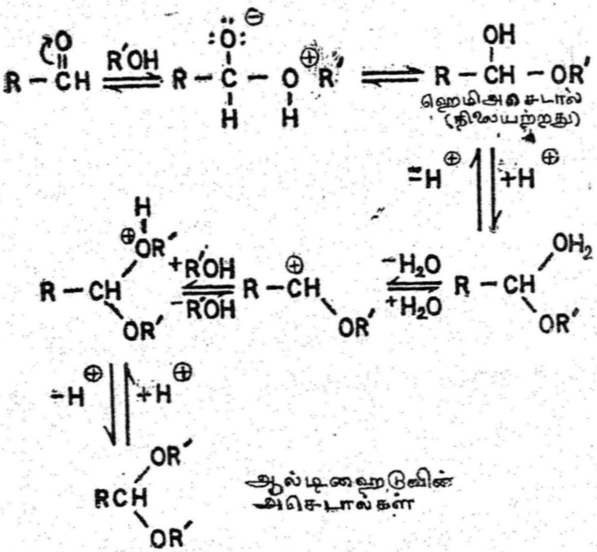


திண்ம நிலையில் கிடைக்கும் முக்கியமான ஹைட்ரேட்டு குளோரால் ஹைட்ரேட்டாகும் [$CCl_3 \cdot CH(OH)_2$]. அதன் நிலைத் தன்மைக்கு முக்கியக் காரணம் மூன்று குளோரின் அணுக்களால் உண்டான −I விளைவு ஆகும். இந்த விளைவு ஆல்டிஹைடு தொகுதியிலுள்ள கார்பன் அணுவிற்கு எடுத்துச்செல்லப்படு கிறது. இதனால் அந்தக் கார்பன் அணுவின் எலெக்ட்ரான் கவரும் தன்மை (electrophilic effect) அதிகமாகிறது. இதனால் அது நீர்மூலக்கூறின் தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டையைத் தன்பால் இழுத்து, நீரிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனியை ஆக்சிஜனுடன் சேரும்படி செய்கிறது. இதே விளைவினால் கிளையாக்சாலும் மெசோக்சாலிக் அமிலமும் அதனதன் ஹைட்ரேட்டுகளைக் கொடுக்கின்றன.



(2) **ஆல்க்ஹாலுடன் கூட்டு :** மிகச் சிறிய அளவு நீரற்ற அமிலம் அல்லது NH_4Cl அல்லது $CaCl_2$ முன்னிலையில் ஆல்கஹாலானது ஆல்டிஹைடுடன் சேர்ந்து ஹெமி அசெட்டாலையும் பிறகு அசெட்டாலையும் கொடுக்கிறது.

அசெட்டால்களை நீர்த்த அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தினால் திரும்பவும் ஆல்டிஹைடும் ஆல்கஹாலும் கிடைக்கப்பெறுகின் றன. ஆனால், காரங்கள் அசெட்டால்களை ஒன்றும் செய்வதில்லை.

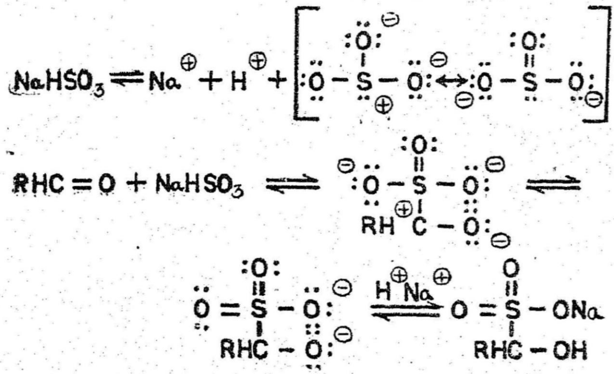


ஆல்டிஹைடு அசெட்டாலைக் கொடுப்பதுபோல் கீட்டோனும் கீட்டாலைத் தருகிறது. ஆனால், கீட்டோன் ஆல்டிஹைடை விடக் குறைந்த வினைபுரியும் ஆற்றலுடையது. சாதாரண ஆல்கஹாலுடன் கீட்டோன் கீட்டாலைத் தருவதில்லை. ஆனால், கிளைகாலுடன் வினைபுரிந்து கீட்டாலைத் தருகிறது. பல ஹைட்ராக்சி தொகுதிகளையுடைய சர்க்கரைகளுடன் கீட்டோன் கூடிக் கீட்டாலைத் தருகிறது. சர்க்கரையுடைய மீயூட்டா ரொட்டேஷன் ஹெமி அசெட்டாலின் நீரால் பகுத்தலால் ஏற்படுகிறது.

(3) **பைசல்ஃபைட் கூட்டு** : சோடியம் பைசல்ஃபைட்டு ஆல்டிஹைடுடனும் சில கீட்டோன்களுடன் சேரும்போது கார்பன் அணுவுக்கும் சல்ஃபர் அணுவுக்கும் பிணைப்பு உண்டாகிறது.

சோடியம் அயனி அதிக அமிலத்தன்மையுள்ள சல்ஃபைட் அயனியுடன் சேருகிறது. கார்பனைல் தொகுதியுடன் சேர்ந்திருக்கும் தொகுதிகள் பெரியனவாக ஆகஆக வினைவேகம் குறைகிறது.

சோடியம் பைசல்பைட்டின் அமைப்பு :



(4) (a) ஹைட்ரஜன் சயனைடுடன் கூடி சயன் ஹைட்ரின் உண்டாதல் :

$$R_2CO + HCN \longrightarrow R_2C\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}$$

சயனோஹைட்ரின்

இதில் $H^{(+)}$ அயனியும் $CN^{\ominus}$ அயனியும் ஒரே நேரத்தில் $>C=O$ இரட்டைப் பிணைப்பில் சேரவில்லை. இவ் வினை காரத்தினாலும் வீரியமற்ற அமிலத்தின் உப்பினாலும் உந்தப்படுகிறது. நடுநிலையுள்ள உப்புகளால் பாதிக்கப்படவில்லை. அமிலம் இவ் வினையைத் தடுக்கும் ஆற்றலுடையது. முதலில் $CN^{\ominus}$ அயனி கார வினைவேக மாற்றியின் உதவியால் தோன்றுகிறது. இதற்குப் பாத்திரத்தின் கண்ணாடியிலுள்ள மென்காரம்கூடப் போதுமானதாகும்.

முதலாவதாகக் கார்போனைல் தொகுதி வினைபுரியும் ஆற்றல் உடையதாக ஆகிறது.

$$R_2C=O \longrightarrow R_2C^{\oplus}=O$$

இதை $R_2C\overset{\frown}{=}O$ என்ற முறையிலும் எழுதலாம். அல்லது

$$R_2C=\ddot{\underset{..}{O}} \longleftrightarrow R_2C^{\oplus}-\ddot{\underset{..}{O}}:^{\ominus}$$

இப்பொழுது நேர்மின் சுமையை உடைய கார்பன், எதிர்மின் சுமையை உடைய ஆக்சிஜனைவிட நிலைத்தன்மை குறைவு. ஆகையால், கார்பனுடன் முதன் முதலில் $CN^{\ominus}$ அயனி சேருகிறது.

$$R_2\overset{\oplus}{C} - O^{\ominus} + CN^{\ominus} \longrightarrow R_2\underset{\substack{|\\ CN}}{C} - O^{\ominus}$$

பிறகு ஹைட்ரஜன் அயனி ஆக்சிஜனுடன் சேர்ந்து சயன் ஹைட்ரின் கிடைக்கிறது.

$$R_2\underset{\substack{|\\ CN}}{-C}-O^- + H^+ \longrightarrow R_2\underset{\substack{|\\ CN}}{C}-OH$$

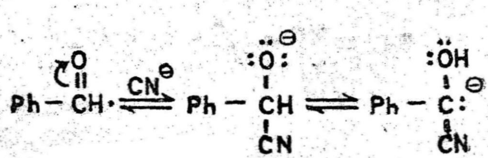
மேலே கூறியுள்ள வழிமுறையிலிருந்து முனைவுகொள் வினையால் (Polarisation) $>C=\ddot{O}$ எலெக்ட்ரான் ஆக்சிஜனை நோக்கிச்சென்று கார்பன் நேர்மின்சுமையை அடைய எத்தனிக்கிறது. இந்தக் கார்பன் அதிக வினைத்திறன் கொண்டதாகையால் கார்போனைல் தொகுதியை ஓர் எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதி எனக் கூறுவது வழக்கம்.

(b) **பென்சாயின் சுருங்கல்** (Benzoin Condensation): இவ்வினையில் இரண்டு பென்சால்டிஹைடு மூலக்கூறுகள் கூடி பென்சாயின் சேர்மத்தைக் கொடுக்கின்றன.

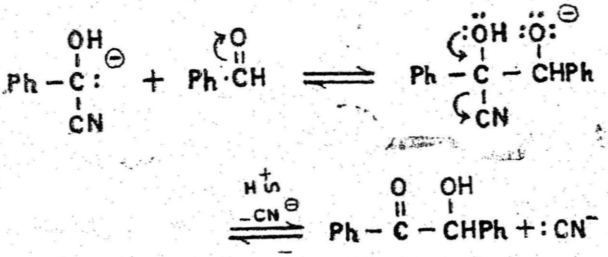
$$2PhCHO \longrightarrow PhCH(OH)COPh$$

அரோமாட்டிக் ஆல்டிஹைடைப் பொட்டாசியம் சயனைடின் ஆல்கஹால் கரைசலுடன் வினைபுரியச் செய்தால் இச் சுருங்கல் நடைபெறுகிறது.

முதலில் சயனைடு அயனி ஆல்டிஹைடுடன் சேர்ந்து சயன் ஹைட்ரின் அயனியைத் தருகிறது.

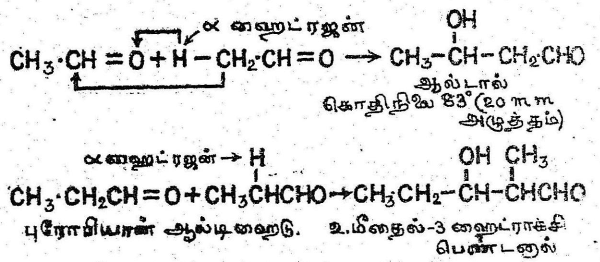


இந்த சயன் ஹைட்ரின் அயனியின் நடுக் கார்பனுடன் இணைந்துள்ள ஹைட்ரஜன், எதிர்மின் ஆக்சிஜனை அடைந்து 1, 3ஆவது அயனியைக் கொடுக்கிறது. இந்த அயனியும் ஓர் எதிர்மின் அயனியாகும். இந்த அயனி மற்றொரு பென்சால்டிஹைடு மூலக்கூறை நாடுகிறது. பிறகு சயனைடு $CN^{\ominus}$ அயனி நீக்கப்பட்டு, ஹைட்ரஜன் அணு இடமாற்றமடைந்து, பென்சாயின் கிடைக்கப்பெறுகிறது.

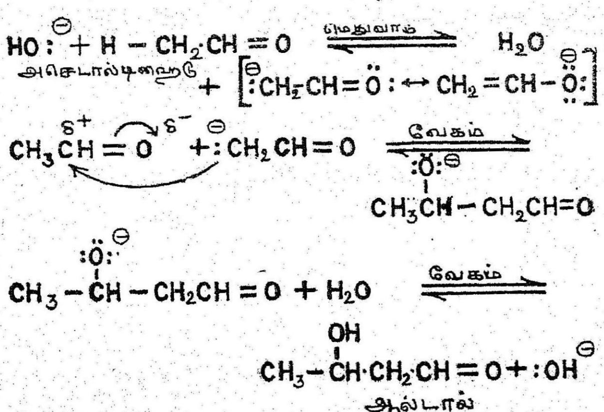


இவ்வினையின் இயக்கப் பண்பை பிரடிக் என்பவரும் ஸ்டெர்ன் என்பவரும் சோதித்துப் பார்த்து மேலேயுள்ள வினை சரியானது என உறுதிப்படுத்தினர்.

(c) **ஆல்டால் சுருக்கம்** (Aldol Condensation): அசெட்டால்டிஹைடை மிகச் சிறிய அளவு காரத்துடன் சேர்த்து மெதுவாகச் சூடுபடுத்தினால் இரண்டு மூலக்கூறுகள் கூடி ஆல்டால் என்ற சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. கார்பனைல் தொகுதிக்கு அணிமையிலுள்ள கார்பனுடன் சேர்ந்திருக்கும் α-ஹைட்ரஜனே இந்த வினைக்கு முக்கியக் காரணமாகும். இந்த ஹைட்ரஜன் அணு இரண்டாவது ஆல்டிஹைடு மூலக்கூறின் கார்பனைல் ஆக்சிஜனுடன் சேருகிறது. மீதமுள்ள ஆல்டிஹைடு மூலக்கூறுப் பகுதி இரண்டாவது மூலக்கூறின் கார்பனைல் கார்பனுடன் சேருகிறது. வினைபொருளை ஆல்டால் அல்லது 3-ஹைட்ராக்சி பூட்டேனால் என்று கூறுகிறோம். இது ஒரு நேர் எதிர்வினையாதலால் ஆல்டாலை நீர்த்த காரக் கரைசலுடன் சேர்த்து வெப்பப்படுத்தினால் ஆல்டிஹைடு மூலக்கூறுகள் திரும்பவும் கிடைக்கப்பெறுகின்றன.



α-ஹைட்ரஜன் அணுவில்லாத ஆல்டிஹைடுகள் ஆல்டால் சுருக்க வினையைக் கொடுப்பதில்லை. இதன் வழிமுறை கீழே விளக்கப்பட்டிருக்கிறது.



இதில் கார வினைவேக மாற்றியானது, முதன் முதலில் ஆல்டிஹைடிடமிருந்து α-ஹைட்ரஜன் அணுவை நீக்குகிறது. உடனிசைவால் நிலையாக்கப்பட்ட கார்பேன் அயனி உண்டாக்கப்படுகிறது. இது இரண்டாவது ஆல்டிஹைடு மூலக்கூறு உடைய எலெக்ட்ரான் கவர் கார்பனுடன் சேர்ந்து கூடுகிறது. இதனால் உண்டான கூட்டுப் பொருள் நீரிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனியை எடுத்துக் கொள்கிறது. வினைவேக மாற்றியான ஹைட்ராக்சி அயனியும் திரும்பப்பெறப்படுகிறது.

(5) **ஆல்டிஹைடைப் பலபடியாக்கல்:** ஃபார்மால்டிஹைடு நீர்க்கரைசலை ஆவியாக்கி நீராக்கினால் பாராஃபார்மால்டிஹைடு என்ற திண்ம விளைபொருள் கிடைக்கிறது. இது ஒரு சங்கிலித் தொடர் பலபடி. இதில் நீர் மூலக்கூறு ஃபார்மால்டிஹைடுடன்

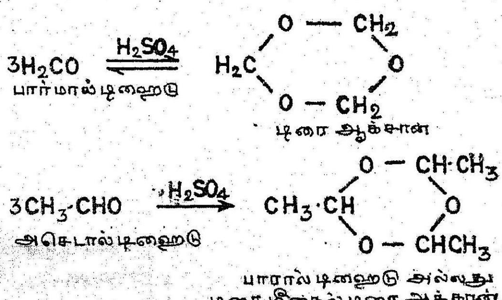
சேர்ந்து ஹைட்ரேட்டை முதலில் தருகிறது. இந்த ஹைட்ரேட்டுதான் பலபடியாகிறது. நீர் மூலக்கூறுகள் வாயு மண்டலத்திலுள்ள ஆக்சிஜனை ஆல்டிஹைடுடன் வினைபுரியாமல் தடுக்கின்றன. பலபடியை 200°-க்குச் சூடுபடுத்தினால் திரும்பவும் ஒருபடி கிடைக்கிறது.

$$H_2C=O \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} H_2C(OH)_2 \quad \underset{\text{ஒருபடியாக்கல் } 200^\circ}{\overset{\text{பலபடியாக்கல்}}{\rightleftarrows}}$$

$$OHCH_2\boxed{OH} + \boxed{H}\,O\cdot CH_2\boxed{OH} + \boxed{H}\,O\cdot CH_2OH \longrightarrow OHCH_2[OCH_2]_nOCH_2OH$$

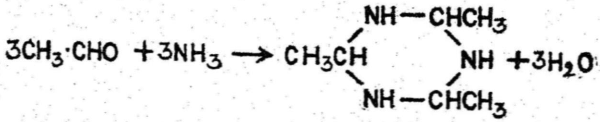
பாராஃபார்மால்டிஹைடு

சிறிதளவு சல்ஃபூரிக் அமிலம் போன்ற அடர் அமிலங்கள் முன்னிலையில் மும்மைப்படியுள்ள (trimer) சேர்மங்கள் கிடைக்கின்றன.

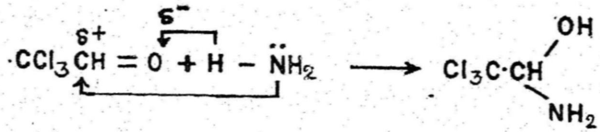


அசெட்டால் டிஹைடை மிகச் சிறிய அளவு நீரற்ற ஹைட்ரஜன் குளோரைடுடன் $<0^\circ$ வெப்பநிலையில் சேர்த்தால் மெட்டால் டிஹைடு (அல்லது மெட்டா எரிமம்—metafuel) கிடைக்கப்பெறுகிறது. மேலே கூறிய பலபடிகளையெல்லாம் சிறிதளவு அடர்கந்தக அமிலத்தோடு காய்ச்சினால், பலபடி சிதைந்து திரும்பவும் தூய்மையான ஆல்டிஹைடைத் தந்து விடுகின்றன. இது தூய்மையான ஒருபடி கிடைப்பதற்குச் சிறந்த வழியாகும்.

(6) (a) **அமோனியா, அமோனியா சேர்மங்களுடன் கூட்டு** (Addition with Ammonia and Ammonia Derivatives): அமோனியா, அசெட்டால்டிஹைடுடன் கூடி ஆல்டிஹைடு அமோனியா என்ற வளையச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. 1938 ஆம் ஆண்டில், X-கதிர் படிகப் பகுப்பு முறையால் சோதித்து அதற்குக் கீழேயுள்ள அமைப்பைத் தந்துள்ளனர்.

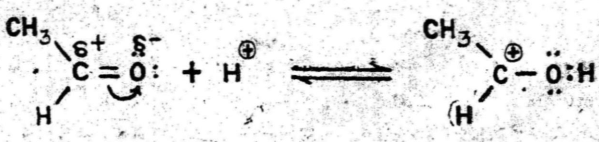


குளோரால் அமோனியாவுடன் சேர்ந்து நிலையான கூட்டுப் பொருளான குளோரால் அமோனியாவைத் தருகிறது.

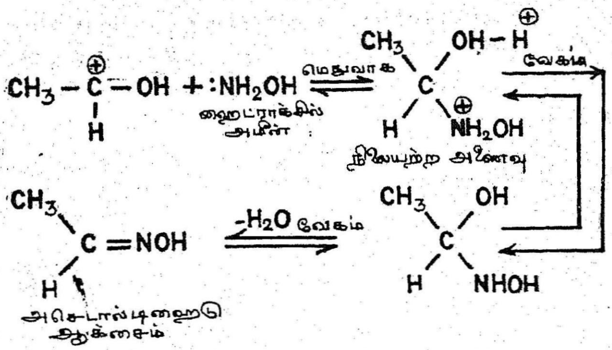


குளோரால் ஹைட்ரேட்டின் நிலைத்தன்மையை இதற்கு ஒப்பிடுக. —I விளைவே இதன் நிலைத்தன்மைக்கும் காரணமாகும்.

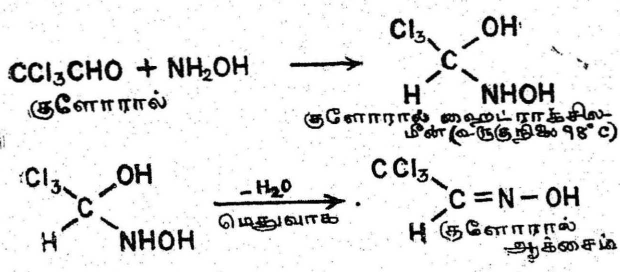
(b) **ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் கூட்டு:** ஆக்சைம், ஃபீனைல் ஹைட்ரசோன், செமி கார்பசோன் முதலிய விளைபொருள்களைக் கொடுக்கும் வினைகளெல்லாம் அமில வினைவேக மாற்றியின் உதவியால் பெரும்பாலும் நடைபெறுகின்றன. இவ் வினைகளின் முதல் பகுதியில் வினைவேக மாற்றியின் புரோட்டோனானது கார்பனைல் தொகுதியுடன் சேருகிறது. இரண்டாவது பகுதியில் அமோனியா சேர்மம் கருகவர் தன்மையடைந்து, தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டையுடன் கார்போனைல் தொகுப்பின் கார்போனியம் அயனியை (+) அடைந்து கூடுவதாகும். இடைக்கால அணைவு ஏற்பட்டுப் பிறகு ஹைட்ரஜன் அயனியையும் நீரையும் வெளித் தள்ளுகிறது.



அசெட்டால் டிஹைடு



இவ் வழிமுறைக்குச் சான்றாகக் குளோராலுடன் ஹைட்ராக்சில் அமீனைக் கூட்டுச் சேர்த்தால் குளோரால் ஹைட்ராக்சில் அமீன் (உருகுநிலை 98°C) என்ற சேர்மம் கிடைக்கிறது. இதைப் பிரித்தெடுக்கலாம். சிறிது நேரம் வைத்திருந்தால் ஆக்சைமைக் கொடுக்கிறது.



கார்போனைல் தொகுதியின் கூட்டு வினையானது ஒரு கருகவர் வினை என்பது தெளிவாகிறது. வெளியிலிருந்து வரும் தொகுதி கருகவர் தொகுதியாக இருக்கவேண்டுமென்பது இதன் பொருள். கார்போனைல் தொகுதியிலுள்ள, கார்பன் எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மையுடையதாகிறது. ஆகையால்தான், குளோரின் முதலிய தொகுதியால் எலெக்ட்ரான் தூண்டல் (inductive) விளைவு ஏற்பட்டு, எலெக்ட்ரான் சுமை கார்பனைல் கார்பனிடமிருந்து இழுக்கப்படுகிறது. அதனுடைய எலெக்ட்ரான் குறையக்குறைய, மேலும் அதன் எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மை அதிகரிக்கிறது. குளோராலானது அசெட்டால்டிஹைடைவிட நிலையான கூட்டுச் சேர்மம் கொடுப்பதற்கு இதுவே காரணமாகும். அதற்கு மாறாகக் கருகவர் தொகுதிகளான மீதைல் அல்லது ஈதைல் தொகுதியைப் பதிலீடு

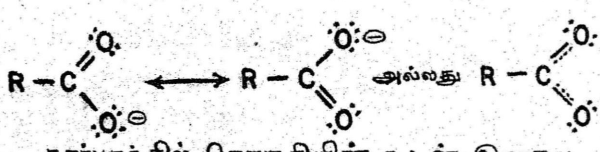
செய்தால், கார்போனைல் கார்பனைச் சுற்றியுள்ள எலெக்ட்ரான் சுமை அதிகமாகிறது. இதனால் கூட்டுவினை மெதுவாகவும் மந்தமாகவும் நடைபெறுகிறது. டைஈதைல் கீட்டோன், அசெட்டால்டிஹைடைவிடக் குறைந்த அளவே வினைபுரியும் ஆற்றலுடையதாக உள்ளது. ஆனால், குளோரால் அதிகக் கிளர்வுடன் வினைபுரிகிறது.

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \longrightarrow C \longleftarrow C_2H_5 \\ \| \\ O \end{array}$$

டை ஈதைல் கீட்டோன்

கார்பாக்சில் — COO^- தொகுதி

கார்பாக்சிலிக் தொகுதியில் கார்போனைல் ($>C=O$) தொகுதி இருந்தும் அது கூட்டுவினையைக் கொடுப்பதில்லை. ஏன்? உடனிசைவினால் கார்பனுக்கும் ஆக்சிஜனுக்கும் இடையேயுள்ள தூரம், ஒற்றைப் பிணைப்புத் தூரத்துக்கும் இரட்டைப் பிணைப்புத் தூரத்துக்கும் நடுவில் உள்ளது. உடனிசைவால் நிலைத்தன்மை அடைந்து, உண்மையான கார்போனைல் தொகுதி இல்லாததுபோல் நடந்துகொள்கிறது. இதுவே அது கூட்டுவினை கொடுக்காததற்குக் காரணமாகும்.



கார்பாக்சில் தொகுதியின் உடனிசைவு (RESONANCE)

வினாக்கள்

1. உப்பீனிகள், ஹைட்ரஜன் முதலியவைகள் ஆல்க்கீனுடன் கூட்டுச் சேர்வதை எலெக்ட்ரான் கொள்கையின் அடிப்படையில் விவரிக்க.

2. மார்க்கௌனிகாஃப் விதியை விளக்குக. கூட்டுவினை எப்போது எதிர் மார்க்கௌனிகாஃப் வினையாகிறது?

3. ஓசோன் பகுப்பு முறையை விளக்குக. சேர்ம அமைப்பை விளக்க அது எப்படி உதவுகிறது?

4. ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு ஆலிஃபைனுடன் கூடுவதை எலெக்ட்ரான் விதியின் வாயிலாக விளக்குக. பர்-ஆக்ஸைடு விளைவு என்றால் என்ன?

5. இரட்டைப் பிணைப்பின் கூட்டுவினையையும் மும்மைப் பிணைப்பின் கூட்டுவினையையும் பற்றி நவீன எலெக்ட்ரான் இணைதிறன் விதியால் விளக்குக.

6. இணைடையின்களின் பண்புகளைத் தீயல் எவ்வாறு பகுதி இணைதிறன் கொள்கையால் விளக்கினார்? அதே பண்புகளை நவீன எலெக்ட்ரான் கொள்கை எப்படி விவரிக்கிறது?

7. கார்போனைல் தொகுதியும் கூட்டுவினையும் என்பது பற்றி ஒரு கட்டுரை வரைக.

16. வேதிப் பிணைப்பு

(Chemical Bond)

பர்சீலியஸ் என்ற விஞ்ஞானி, 1912ஆம் ஆண்டில், கூட்டுச் சேர்க்கையின் இருதலைக் கொள்கையை (Dualistic Theory of Combination) முதன் முதலில் வெளியிட்டார். இதன்படி, எதிர்மின் துகளும் நேர்மின் துகளும் முழுமையாகவோ, பகுதியாகவோ நடுநிலையாக்கப்பட்டுச் சேர்மங்கள் தோன்றுகின்றன. உதாரணமாக, சல்ஃபர் அயனியும், (S^+) மூன்று ஆக்ஸிஜன் அயனிகளும் (O^-) சேர்ந்து சல்ஃபர் டிரைஆக்ஸைடு அயனியைத் தருகிறது.

$$S^+ + 3O^- \longrightarrow SO_3^-$$

பிறகு சல்ஃபர் டிரைஆக்ஸைடு அயனி, சோடியம் ஆக்ஸைடு அயனியுடன் (Na_2O^+) சேர்ந்து, சோடியம் சல்ஃபேட்டைக் (Na_2SO_4) கொடுக்கிறது.

அங்ககச் சேர்மத்தில் மூலக்கூறிலுள்ள நேர்மின் தன்மையுடைய ஹைட்ரஜன் அணு, எதிர்மின் தன்மையுடைய குளோரின் அணுவால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்படுகிறது. இதை முன்கூறிய பெர்சீலியஸ் கொள்கையால் விளக்க முடியாது. ஆகையால், டூமாஸ் என்ற விஞ்ஞானி ஒரு புதுக் கொள்கையை வெளியிட்டார். இதற்கு இனங்களின் கொள்கை (Theory of Types) எனப் பெயர். இதை ஃபிரெஞ்சு நாட்டு விஞ்ஞானியான கெர்ஹார்ட்டும், பிறகு 1856-ல் ஜெர்மனியைச் சேர்ந்த கெகுலியும் மேலும் விரிவுபடுத்தினர்.

இனம் I	இனம் II	இனம் III
H H	H Cl	H H } O

இரண்டாவது இனத்தின்படி, மீதேனிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவை இடப்பெயர்ச்சி செய்து, மீதைல் குளோரைடைப் பெறுகிறோம்.

இணைதிறன் (valency) ஒன்று உண்டு என்ற அடிப்படைக் கொள்கையை முதலில் விவரித்தவர் ஆங்கில விஞ்ஞானியான ஃபிரான்க்லண்டு ஆவர். ஒவ்வொரு தனிமத்திற்கும் அதற்கேயுரிய இணைதிறன் ஒன்று உண்டு என்று வலியுறுத்தியவரும் இவரே. கெகுலியும், 1857-ல் இக்கொள்கையை ஒப்புக்கொண்டு அங்ககச் சேர்மங்களில் கார்பன் அணு நான்கு இணைதிறனை உடையதாக இருக்கிறது என்பதை வெளியிட்டார். கெகுலியே முதன் முதலில் இணைதிறனைக் கோடிட்டுச் சேர்மங்களின் வாய்பாட்டில் காட்டியவர். இரண்டு கார்பன் அணு உள்ள அங்ககச் சேர்மங்களின் மற்றைய ஒற்றைத்திறன் அணுக்களின் எண்ணிக்கை ஆறு என்பதை அவர் காட்டினார். இதனால் ஒரு கார்பன் அணுவின் கவர்ச்சி மற்றொரு கார்பனின் கவர்ச்சியால் (affinity) சிறிது ஈடுசெய்யப்பட்டுள்ளது என்பதை எடுத்துக் காட்டினார்.

1858ஆம் ஆண்டில், கானிஸாரோ என்ற விஞ்ஞானி, எளிதில் ஆவியாக மாறும் சேர்மங்களின் மூலக்கூறு எடையைக் கண்டு பிடித்தார். இவ்வாறு தெரிந்த மூலக்கூறு எடையையுடைய சேர்மங்களைப் பகுத்துப் பார்த்ததில், சில அணுக்களின் இணை திறன் (2ஆம் குளோரின்) ஒன்றாகவும், நைட்ரஜன் போன்ற அணுவின் இணைதிறன் மூன்றாகவும் இருப்பது தெரியவந்தது. 1868-ல் முதலில் இணைதிறன் (valency) என்ற சொல் வழக்கிற்கு வந்தது. ஹைட்ரஜன் அணு அலகாகக் கொள்ளப்பட்டது. இணைதிறன்களின் ஒற்றுமையைக் கண்ட மெண்டலீஃப், 1869-ல் தனிமங்களின் ஆவர்த்தன அட்டவணையை வெளியிட்டார்.

1887ஆம் ஆண்டில், மின்பகுபொருளின் பிரிகையைக் (electrolytic dissociation) கொள்கை வடிவில், அரீனியஸ் என்ற

விஞ்ஞானி வெளியிட்டார். இதன்படி, சேர்மங்களை அயனியாகப் பிரியும் சேர்மங்கள் எனவும், அயனியாகப் பிரியாத சேர்மங்கள் எனவும் இரு வகையாகப் பிரிக்கலாம். அயனியாகப் பிரியும் சேர்மங்களில் தனிம அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள இணைதிறனை மின்வலுப் பிணைப்பு (electrovalent or electrostatic bonding) எனவும், அயனியாகப் பிரியாத சேர்மங்களில் தனிம அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள இணைதிறனைச் சமவலுப் பிணைப்பு (Co-valency) எனவும் பிரித்துக் கூறப்பட்டது. இவ்விருவகைப் பிணைப்புகளின் உதவியால் அணைவுச் சேர்மங்களின் (complex compounds) உள்ளமைப்பை விளக்க இயலவில்லை. (உ-ம்: அணைவு சயனைடுகள், அணைவு அமீன்கள்.) ஆல்ஃப்ரெட் வர்னர் என்பவர், 1893ஆம் ஆண்டில், அணைவுச் சேர்மங்களின் உள்ளமைப்பை விளக்க ஆயச் சமவலுப் பிணைப்புக் கொள்கையை (Coordinate Covalency Theory) வெளியிட்டார்.

1904ஆம் ஆண்டில், ரிச்சர்ட் ஆபெக் என்ற ஜெர்மன் விஞ்ஞானியும் டிரூடு (Drude) என்ற விஞ்ஞானியும் எட்டின் விதி (Rule of Eight) என்ற விதியை வெளியிட்டார்கள். ஒவ்வொரு தனிமத்திலும் இவ் விதிப்படி இருவகையான இணைதிறன்கள் உண்டு. ஒன்று சாதாரண இணைதிறன் (normal valency); மற்றொன்று மாறு இணைதிறன் (contra valency). உலோகங்களின் சாதாரண இணைதிறன் நேர்மின்தன்மையுடையது; அலோகங்களின் சாதாரண இணைதிறன் எதிர்மின்தன்மையுடையது. உலோகங்களின் மாறு இணைதிறன் எதிர்மின்தன்மையுடையது; அலோகங்களின் மாறு இணைதிறன் நேர்மின்தன்மையுடையது. உதாரணமாக,

தனிமம்	Na	Al	Si	P	Cl
சாதாரண இணைதிறன்	+1	+3	+4	—3	—1
மாறு இணைதிறன்	—7	—5	—4	+5	+7

அணுவின் உள்ளமைப்பின் விளக்கம் தெளிவடையத் தெளிவடைய, இணைதிறனின் எலெக்ட்ரான் கொள்கை (electronic theory of valency) விரிவடைந்து, பழைய கொள்கைகளின் முக்கியத்துவம் மறைய ஆரம்பித்தது. குரூக்ஸின் சோதனையின் விளைவாக எல்லாப் பருப்பொருளிலும் (matter) எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றன என்பது கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. இதையும் நேர்மின்கதிர்களையும் (positive rays) வைத்துக்கொண்டு, ரூதர்ஃபோர்டு, அணுவின் உட்கருவின் அமைப்பை 1911ஆம் ஆண்டில் அறிவித்தார். இதன்படி உட்கரு நேர்மின்சுமையுடையது. எதிர்மின்சுமையுடைய எலெக்ட்ரான்கள் வெளியில் பல அடுக்குகளில் சுற்றுகின்றன. அதே

பொழுது, போர் என்ற விஞ்ஞானி, வெவ்வேறு அடுக்குகளி லுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் வெவ்வேறு சக்தியுடையவை என்பதைக் காட்டினர். அணு எண்ணை மோஸ்லீ 1914-ல் விளக்கினர். இவ்வெண்ணும் வெளியில் சுற்றும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணும் ஒன்ருக இருப்பது தெரியவந்தது. வெளிப்புறக் கூட்டிலுள்ள (outermost shell) எலெக்ட்ரான்களே இணை திறனைக் கொடுப்பதால் அவைகளே இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்கள் (valency electrons) என்று அழைக்கப்படுகின்றன.

மின்வலுப் பிணைப்பு (Electrovalent Bond or Ionic Bond)

ஜே. ஜே. தாம்சன் முதலியோர் வெளிப்புறக் கூட்டிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களுக்கும் இணைதிறனுக்கும் உறவு உண்டு என்பதை முன்னதாகவே அறிந்திருந்தும், குறிப்பான விளக்கத்தைத் தந்து அதற்கென ஒரு கொள்கையை வகுத்தோர் காஸல் (1916) என்ற விஞ்ஞானியும் ஜி. என். லூயி என்ற விஞ்ஞானியுமேயாவார். இவர்கள் இருவரும் தனித்தனியாக இக் கொள்கையை வகுத்தனர். காஸல் மின்வலுப் பிணைப்பை விளக்கத் தன் கொள்கையைப் பயன்படுத்திஞர். ஜி. என். லூயி, சமவலுப் பிணைப்பை விளக்க இக் கொள்கையைப் பயன் படுத்திஞர். இவ்விரு விஞ்ஞானிகளும் மந்த வாயுக்களின், (He, Ne, A, Kr, Xe, Rn) எலெக்ட்ரான் அமைப்பையே நிலையானதெனக் கொண்டனர். வேதிச் சேர்க்கையின்போது ஒவ்வொரு தனிம அணுவும் மந்த வாயுவின் புறக்கூட்டு எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெற விழைகின்றன என்பதே இக் கொள்கையின் அடிப்படைத் தத்துவமாகும்.

காஸல் கொள்கையை எடுத்துக்கொண்டால், முன்பு கூறியதுபோல், அது மின்வலுப் பிணைப்பை விளக்கவே பயன் படுகிறது. இதன்படி, எலெக்ட்ரான்கள் ஓர் அணுவிலிருந்து மற்ருேர் அணுவுக்கு மாற்றப்படுகின்றன.

தனிமம்	O	F	Ne	Na	Mg
உட்கருவுக்கு வெளியே யுள்ள எலெக்ட்ரான்கள்	2, 6	2, 7	2, 8	2, 8, 1	2, 8, 2
இணைதிறன்	—2	—1	0	+1	+2

ஆக்சிஜன் அணுவின் புறக்கூட்டில் ஆறு எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றன. எலெக்ட்ரான்கள் அதனுடன் சேர்ந்தால் 2, 8 என்ற மந்த வாயுவான (Ne) நியான் அமைப்பைப் பெறுகிறது. ஃபுளோரின் அணு ஓர் எலெக்ட்ரானைப் பெற்று நியான் அமைப்பை அடையலாம். சோடியம் அணு நியான் அமைப்பைப் பெறவேண்டுமானால் புறக்கூட்டிலுள்ள ஓர் எலெக்ட்ரானை இழக்கவேண்டும். அதுபோல் மெக்னீசியம் அணு இரண்டு எலெக்ட்ரான்களை இழந்து மந்த வாயுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெறவேண்டும். இரண்டு எலெக்ட்ரான்களைப் பெறுவதால், ஆக்சிஜன், இரண்டு இணைதிறன் கொண்ட எதிர்மின் அயனியைத் தருகிறது. ஓர் எலெக்ட்ரானைப் பெறுவதால், ஃபுளோரின், ஒற்றை இணைதிறன் எதிர்மின் அயனியாக மாறுகிறது. சோடியம் அணுவும் மெக்னீசியம் அணுவும் ஓர் எலெக்ட்ரானையும். இரண்டு எலெக்ட்ரான்களையும் முறையே இழந்து, ஒற்றை இணைதிறன் சோடியம் நேர்மின் அயனியையும், இரட்டை இணைதிறன் மெக்னீசியமும் நேர்மின் அயனியையும் தருகின்றன.

சோடியம் ஃபுளூரைடு என்ற சேர்மம் உண்டாவதைக் கீழ்க்காணுமாறு விளக்கலாம். சோடியம் அணுவின் வெளிப் புறக் கூட்டில் ஓர் எலெக்ட்ரான் உள்ளது (2, 8, 1). ஃபுளோரின் அணுவின் வெளிப்புறக் கூட்டில் ஏழு (2, 7) எலெக்ட்ரான்கள் உள. சோடியமும் ஃபுளோரினும் சேரும் போது சோடியத்தின் ஓர் எலெக்ட்ரான் ஃபுளோரினுக்கு மாற்றப்படுகிறது. இதனால் சோடியமும் ஃபுளோரினும் நியான் அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பான 2, 8ஐ அடைகின்றன. இப்பொழுது சோடியத்தைச் சுற்றிப் பத்து எதிர்மின் எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றன. உட்கருவின் மின்சுமையோ பதினொரு நேர் மின்சுமைக்குச் சமம். ஆகையால், ஒரு நேர்மின் சுமை எஞ்சியுள்ளது; அதாவது, சோடியம் ஒரு நேர்மின் அயனியாகிவிட்டது. இதுபோலவே ஃபுளோரினில் உட் கருவைச் சுற்றியிருக்கும் எலெக்ட்ரான் எண்ணிக்கை ஒன்று அதிகமாகி, ஃபுளோரின் ஓர் எதிர்மின் திறன் கொண்ட எதிர்மின் அயனியாகிவிட்டது. இவ்விரண்டு எதிரான மின்சுமைகளைக் கொண்ட அயனிகளும் நிலைமின் கவர்ச்சியால் (electrostatic attraction) பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

$$\underset{2,8,1}{Na} + \underset{2,7}{F} \longrightarrow \underset{2,8}{[Na]^+}\ \underset{2,8}{[F]^-}$$

மெக்னீசியம் சல்ஃபைடு (MgS) மூலக்கூறை எடுத்துக் கொள்வோம். மெக்னீசியத்தின் ஓர் அணுவும், சல்ஃபரின் ஓர் அணுவும் சேர்ந்து இச் சேர்மம் கிடைக்கப்பெறுகிறது. மெக்னீசியத்தின் (2,8,2) வெளிப்புறக் கூட்டில் (Outermost shell) இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றன; சல்ஃபரின் (2,8,6) வெளிப்புறக் கூட்டில் ஆறு எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றன. மெக்னீசியத்தில் உள்ள இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் மாத்திரம் சல்ஃபருக்கு மாற்றப்படுவதால், மெக்னீசியம் இரண்டு எலெக்ட்ரான்களை இழந்து, நியான் (2,8) எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெற்று, இரு நேர் மின்சுமை கொண்ட அயனியாக மாறுகிறது. அதுபோழ்து சல்ஃபர் அணு இரண்டு எலெக்ட்ரான்களைப் பெற்று ஆர்கான் (2,8,8) எலெக்ட்ரான் அமைப்பைக் கொண்ட இரண்டு எதிர் மின்சுமை கொண்ட எதிர்மின் அயனியாக மாறுகிறது.

$$\underset{2,8,2}{Mg} + \underset{2,8,6}{S} \longrightarrow \underset{2,8}{[Mg]^{++}} + \underset{2,8,8}{[S]^{--}}$$

இவ்விரு மின் அயனிகளும் நிலைமின் கவர்ச்சியால் ஒன்றோடு ஒன்று பிணைக்கப்பட்டு மெக்னீசியம் சல்ஃபைடு உண்டாகிறது. இதைப் போலவே கால்சியம் குளோரைடு மூலக்கூறு உருவாவதையும் காட்டலாம்.

$$\underset{2,8,8,2}{Ca} + \underset{2,8,7}{2Cl} \longrightarrow \underset{2,8,8}{[Ca]^{++}} \quad \underset{2,8,8}{[Cl]^{-}} \; \underset{2,8,8}{[Cl]^{-}}$$

இம்மாதிரிச் சேர்க்கையைச் சாதாரண உப்புகள் யாவற்றிலும் காணலாம். இவ்வுப்புகளை அயனிச் சேர்மங்கள் (Ionic compounds) என்று அழைப்பர். இவ்வுப்புகளின் தனிமங்கள், திடநிலையில் கூட நேர்மின் அயனியாகவும், எதிர்மின் அயனியாகவும் இருந்து, நிலைமின் கவர்ச்சியால் பிணைக்கப்பட்டு இருக்கின்றன. அயனிப் பிணைப்பு இருக்கும்போது நேர்மின், எதிர்மின் அடையாளங்களை விட்டு விட்டு (உ-ம்:— NaCl) எழுதுவது வழக்கம். இம்மாதிரியான அயனிப் பிணைப்பில் பங்குகொள்ளும் அணுவின் இணைதிறனும் தொகுதியின் இணைதிறனும், தங்கள் தங்கள் வெளிப்புற எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையை எட்டாக்குவதற்காக, எடுத்துக்கொண்ட அல்லது விட்டுவிட்ட எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணுக்குச் சமமாகும்.

சமவலுப் பிணைப்பு (Covalent Bond)

மேலே விவரிக்கப்பட்ட காஸல் கொள்கை, ஆவர்த்தன அட்டவணையில் மந்த வாயுக்களின் அருகில் இருக்கும் தனிமங்களின் சேர்க்கையால் ஏற்படும் ஆக்சைடுகள், சல்ஃபைடுகள் போன்ற சேர்மங்களின் உள்ளமைப்பை நன்கு விளக்குகிறது; ஓர் அணுவிலிருந்து ஓர் எலெக்ட்ரானை எடுப்பது சுலபம். ஆனால், அதிக எலெக்ட்ரான்களை நீக்கமுடியாது. இதனால்தான் மூவிணைதிறனுடைய நேர்மின் அயனிகள் குறைவாகக் காணப்படுகின்றன. நான்கிணைதிறனுடைய அயனிகளைக் காண்பதே அரிது. காரீயம் நான்கு எலெக்ட்ரானை இழந்து நான்கிணைதிறன் கொண்ட நேர்மின் அயனியைத் தருகிறது. ஏனெனில், வெளிப்புறத்திலுள்ள இணைதிறன் எலெக்ட்ரானுக்கும் உட்கருவிற்கும் உள்ள இடைத்தூரம் அதிகம். காரீயத்தின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு 2, 8, 18, 32, 18, 4. இடையில் ஐந்து கூடுகள் உள. ஆகையால், நான்கு எலெக்ட்ரான்களையும் சுலபமாக நீக்க முடிகிறது. கார்பனை எடுத்துக் கொண்டால் நேர்மாறான விளைவைக் காணலாம். அதில் (2,4) இணைதிறன் எலெக்ட்ரானுக்கும் உட்கருவுக்கும் நடுவில் ஒரே ஒரு கூடுதான் இருக்கிறது. ஆகையால், இடைத்தூரம் குறைவு. வெளிப்புற எலெக்ட்ரானுக்கும் உட்கருவிற்கும் உள்ள கவர்ச்சி அதிகம். ஆகையால், அதன் நான்கு இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்களை நீக்கமுடியாது. இதுபோலவே, தனிமத்திலிருந்து கிடைக்கப்பெற்ற மூவிணைதிறன் கொண்ட எதிர்மின் அயனியே கிடையாது. அணைவு அயனிகளில் மூவிணைதிறனுடையவைகளையும் நான்கிணைதிறனுடையவைகளையும் காணமுடிகிறது. போரன், கார்பன், நைட்ரஜன் போன்ற அணுக்கள் மேற்சொன்ன காரணத்தினால் அயனிப் பிணைப்பில் (மின்வலுப் பிணைப்பில்) பங்குகொள்ள இயலவில்லை. இவைகளின் சேர்க்கை சமவலுப் பிணைப்பின் மூலமாகவே ஏற்படுகிறது.

ஜி. என். லூயி என்பவர் முதலில் சமவலுப் பிணைப்பை விளக்கியவர் ஆவார். அவருடைய கொள்கையின்படி இப் பிணைப்பில் எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் இரண்டு அணுக்களுக்கு நடுவில் உள்ளன. ஓர் எலெக்ட்ரான் இரட்டை (Electron duplet) ஒரு பிணைப்புக்குச் சமமாகும். சற்றேறக்குறைய எல்லாவிதமான நிலையான சேர்மங்களும் இரட்டை எலெக்ட்ரான்கள் கொண்டவையாயிருப்பதால், லூயி இவ்வித முடிவுக்கு வந்தார். ஒவ்வோர் எலெக்ட்ரான் இரட்டையிலும் ஓர் எலெக்ட்ரான் மற்றோர் எலெக்ட்ரானுக்கு எதிர்ப்புறத்தில்

சுழல (spin) வேண்டும். இரண்டும் ஒரே பக்கமாகச் சுழன்றால் சேர்மம் நிலையற்றதாக இருக்கும். இத் தத்துவத்தை, டபிள்யூ. ஹீட்லர் என்ற விஞ்ஞானியும் எஃப். லண்டன் என்ற விஞ்ஞானியும், அலை இயக்கவியல் (Wave mechanics) மூலமாக, இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் சேரும் முறையில் விளக்கியுள்ளனர்.

நிலையுள்ள சமவலுப் பிணைப்புச் சேர்மங்களில் ஒவ்வோர் அணுவைச் சுற்றிலும் எட்டு எலெக்ட்ரான்களே இருக்கின்றன. ஹைட்ரஜனைச் சுற்றி மாத்திரம் இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கும். ஓர் எலெக்ட்ரான் இரட்டையை இரண்டு அணுக்கள் பங்குகொள்ளும்போது அது ஒரு பிணைப்புக்குச் சமம். இரண்டு எலெக்ட்ரான் இரட்டைகளை இரண்டு அணுக்கள் பங்கு கொண்டால் அது இரட்டைப் பிணைப்புக்குச் (Double bond) சமம். முப்பிணைப்பு என்பது இரண்டு அணுக்கள் மூன்று எலெக்ட்ரான் இரட்டையினைப் பங்கு கொள்வதாகும்.

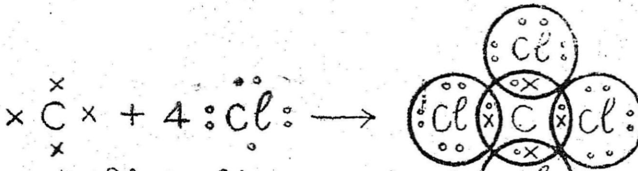
இரட்டைப் பிணைப்பு :- ·C̈· + 2 :Ö → :Ö: :C: :Ö:
அல்லது O=C=O கார்பன் டை ஆக்சைடு

முப்பிணைப்பு :- 2 ·Ċ· + 2H· → H:C: : :C:H அல்லது HC≡CH அசெடிலீன்

மேலே சொன்ன ஒவ்வொரு பிணைப்பிலும் ஒவ்வோர் அணுவைச் சுற்றிலும் எட்டு எலெக்ட்ரான்கள் இருப்பதைக் கவனிக்க வேண்டும்.

இரண்டு அணுக்களுக்கும் நடுவில் ஒற்றைப் பிணைப்பைக் (ஓர் எலெக்ட்ரான் இரட்டை) கொண்ட சில சமவலுப் பிணைப்புச் சேர்மங்களை எடுத்துக்கொண்டு சோதிப்போம்.

கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு (CCl_4) என்ற சேர்மம் கார்பனும் குளோரினும் சமவலுப் பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்ட சேர்மமாகும். கார்பன் அணு நான்கிணைதிறன் (2, 4) எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்டது. குளோரின் அணு ஒவ்வொன்றும் ஏழு எலெக்ட்ரான்களை (2, 8, 7) வெளிப்புறக் கூட்டில் கொண்டது. கார்பன் அணு தன்னைச் சுற்றி எட்டு எலெக்ட்ரான்களை அடைய வேண்டுமானால் மேலும் நான்கு எலெக்ட்ரான்களை ஈர்க்க வேண்டும். ஒரு குளோரின் அணு ஓர் எலெக்ட்ரானைப் பெற்றுக்கொண்டு ஆர்கான் என்ற மந்த வாயுவின் அமைப்பைப் பெறலாம். இவ்வித எலெக்ட்ரான் பங்கீடு ஏற்பட்டுக் கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு சேர்மம் தோன்றுகிறது.



x – கார்பனின் வெளிக்கூட்டு எலெக்ட்ரான்
◦ – குளோரின் வெளிக்கூட்டு எலெக்ட்ரான்

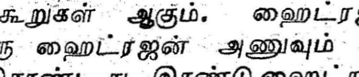
மேலே கொடுக்கப்பட்டுள்ளபடி கார்பன் நான்கு எலெக்ட்ரான்களையும், ஒவ்வொரு குளோரின் அணுவும் ஓர் எலெக்ட்ரான் வீதம் நான்கு குளோரின் அணுக்கள் நான்கு எலெக்ட்ரான்களையும் பங்கீட்டுக்குப் பயன்படுத்திக் கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு சேர்மத்தைத் தோற்றுவிக்கின்றன.

ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு (H_2), நைட்ரஜன் மூலக்கூறு (N_2), ஃபுளோரின் மூலக்கூறு (F_2), ஆக்சிஜன் மூலக்கூறு (O_2) போன்றவைகளும் பங்கீட்டில் ஈடுபட்ட சமவலுப் பிணைப்புக் கொண்ட மூலக்கூறுகள் ஆகும். ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறிலுள்ள ஒவ்வொரு ஹைட்ரஜன் அணுவும் ஓர் இணைதிறன் எலெக்ட்ரானைக் கொண்டது. இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் சேர்ந்து இரண்டு எலெக்ட்ரான்களைப் பங்கீடுசெய்துகொள்கின்றன. இச் சேர்க்கையால் ஆவர்த்தன அட்டவணையில் தமக்கு அருகிலுள்ள ஹீலியம் அமைப்பை அவை பெறுகின்றன.

$$H\cdot + H\cdot \longrightarrow H:H \text{ அல்லது } H{-}H$$

ஹைட்ரஜன் அணு ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு

ஃபுளோரின் மூலக்கூறில் ஒவ்வொரு ஃபுளோரின் அணுவைச் சுற்றிலும் ஏழு எலெக்ட்ரான்களே இருக்கின்றன. ஓர் எலெக்ட்ரான் இரட்டையை (கீழே கொடுத்துள்ளபடி) இரண்டு அணுக்களும் பங்கீடு செய்துகொள்ளுகின்றன.



F – F

இதனால் ஒவ்வோர் அணுவைச் சுற்றிலும் எட்டு எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றன. இது மந்த வாயுவான நியானின் நிலையான அமைப்பாகும்.

அயனிச் சேர்மங்கள், சமவலுப் பிணைப்புச் சேர்மங்கள்—குணங்களில் வேறுபாடு

எலெக்ட்ரான் இணைதிறன் கொள்கைப்படி, சாதாரண உப்புகளான அயனிச் சேர்மங்கள் (Ionic or electrovalent compounds), திடநிலையில் இருக்கும்போது நேர்மின் அயனியையும் எதிர்மின் அயனியையும் கொண்டனவாக உள. இவ்விரண்டு அயனிகளும் நிலைமின் கவர்ச்சியால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. படிக நிலையில் இருக்கும்போது மின்புலத்தில் (Electric field) அயனிகள் தம்மிச்சையாக நகர முடியவில்லை. ஆனால், திடப் பொருளை உருக்கித் திரவமாக மாற்றினாலோ அல்லது தகுந்த கரைப்பானில் படிகத்தைக் கரைத்துக் கரைசலாக மாற்றினாலோ, மின்புலத்தில் அயனிகள் சுதந்திரமாக நகருவதைக் காணலாம். இதனால் மின்னோட்டத்தைக் கடத்தும் தன்மையை அவை பெறுகின்றன. ஆனால், தனிச் சமவலுப் பிணைப்புச் சேர்மங்கள் மின்னோட்டத்தைக் கடத்துவதில்லை. சில சமயங்களில், இரண்டு சமவலுப் பிணைப்புச் சேர்மங்களின் சேர்க்கையால் வேதிவினை ஏற்பட்டு அயனிகள் தோன்றி, மின்னோட்டத்தைக் கடத்துகின்றன. உதாரணமாக, ஹைட்ரஜன் குளோரைடு, நீர் ஆகிய இவ்விரண்டின் வேதிச் சேர்க்கையால் மேலே சொல்லப்பட்ட நிகழ்ச்சி தோன்றுகிறது.

அயனிச் சேர்மம் திடநிலையில் இருக்கும்போது மூலக்கூறாக இருப்பதில்லை. உதாரணமாக, சோடியம் குளோரைடு படிகத்தில் (NaCl) மூலக்கூறைக் காணமுடியாது. சோடியம் அயனிகளும் குளோரின் அயனிகளும் பின்னிப் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. ஒவ்வொரு சோடியம் நேர்மின் அயனியைச் சுற்றிலும் ஆறு குளோரின் எதிர்மின் அயனிகளும், ஒவ்வொரு குளோரின் அயனியைச் சுற்றிலும் பல சோடியம் நேர்மின் அயனிகளும் இருக்கின்றன. இம்மாதிரி அமைப்பு வலுவானது. ஆகவே, அயனிச் சேர்மங்களின் கொதிநிலையும் உருகுநிலையும் அதிகமானவையாக உள்ளன. சமவலுப் பிணைப்புச் சேர்மங்கள் திடநிலையில் மூலக்கூறுகளாகவே உள்ளன. மூலக் கூறுகளுக்கிடையே பிணைப்பதற்குப் பயன்படும் வாண்டர் வால் விசை (Vander Waal's force) என்ற கவர்ச்சி விசை மிகவும் பலவீனமானது. ஆகையால், அச் சேர்மங்கள் குறைந்த வெப்பநிலையில் உருகுகின்றன; ஆவியாகவும் மாறுகின்றன. உதாரணமாக,

அங்ககச் சேர்மங்களை எடுத்துக்கொள்ளலாம். அலுமினியம் குளோரைடு (182°C) குறைந்த கொதிநிலை உடையதாயிருப்பதற்குக் காரணம் அது சமவலுப் பிணைப்புச் சேர்மமாக இருப்பதேயாகும். ஆனால், அலுமினியம் குளோரைடை நீரில் கரைத்தால் கரைசல் ஒரு மின்கடத்தியாக இருப்பதற்குக் காரணம் நீருடன் அலுமினியம் குளோரைடு வேதிவினை புரிவதேயாகும்.

அயனிச் சேர்மங்கள் நீர், ஆல்கஹால், நீர்ம அமோனியா போன்ற மின்முனையுள்ள (Polar) கரைப்பான்களில் கரைகின்றன; மின்முனையற்ற கரைப்பான்களான ஹைட்ரோ கார்பன்களிலும் கார்பன் டெட்ரா குளோரைடுகளிலும் கரைவதில்லை. சமவலுப் பிணைப்புச் சேர்மங்கள் இதற்கு எதிர்மாறான குணத்தை உடையவையாக இருக்கின்றன. ஆனால், ஆல்கஹால், அசெட்டிக் அமிலம்போன்ற சமவலுப் பிணைப்பு சேர்மங்கள் மின்முனைவு கரைப்பானான நீரில் கரைகின்றன. ஏனெனில், ஆல்கஹாலும் அசெட்டிக் அமிலமும் மின்முனைவு கொண்டவை. இம்மாதிரியே சில அயனிச் சேர்மங்களும் மின்முனைவற்ற கரைப்பானில் கரைவதுண்டு.

அயனிச் சேர்மங்களையும் சமவலுப் பிணைப்புச் சேர்மங்களையும் முற்றிலும் வேறுபடுத்திக் கூறமுடியாது. அலை இயக்கவியலின்படி (Wave mechanics) அனைத்துப் பிணைப்புகளும் அயனித் தன்மையும் சமவலுப் பிணைப்புத் தன்மையும் ஒருங்கே பெற்றவை. சில பிணைப்புகளில் அயனித் தன்மை அதிகமாக உள்ளது (உ-ம்: சோடியம் குளோரைடு). வேறு சில பிணைப்புகளில் சமவலுப் பிணைப்புத் தன்மை அதிகமாக உள்ளது. (உ-ம்: கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு.) சில சேர்மங்களில் இருவகைப் பிணைப்புகளும் சம அளவில் அதனதன் தன்மைகளைக் காட்டுகின்றன. மேலும், நேர்மின் அயனி சிறியதாகவும், எதிர்மின் அயனி பெரியதாகவும் உள்ள சேர்மத்தில் சமவலுப் பிணைப்பின் தன்மை தலைதூக்கி யுள்ளது; (உ-ம்.) லித்தியம் அயோடைடு. இதில் லித்தியம் அயனி மிகச் சிறியது; அயோடைடு அயனி பெரியது. லித்தியம் அயோடைடின் உருகுநிலை, கொதிநிலை இவைகளெல்லாம் குறைந்த அளவையுடையவை. லித்தியம் அயோடைடு அநேக அங்ககக் கரைப்பான்களில் கரைகிறது.

ஒரு சேர்மத்தில் சமவலுப் பிணைப்பு இருப்பின், அப் பிணைப்பு ஒரு குறிப்பிட்ட கோணத்திலிருக்கும் பிணைப்பாகவே இருக்க முடியும். இதனால் ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசத்தைக் காண லாம். மின்வலுப் பிணைப்புச் சேர்மங்களில் ஸ்டீரியோஐசோமெரி சத்தைக் காணமுடியாது. இதில் பிணைப்புகள் குறிப்பிட்ட திசையிலோ கோணத்திலோ அமைய முடியாது. மின்வலுப் பிணைப்புள்ள வர்னர் சேர்மங்களில் (Werner's compounds) ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசம் காணப்பட்டாலும், அவ்வித ஐசோ மெரிசத்திற்கு ஏதுவாக இருப்பது அச் சேர்மங்களிலுள்ள சமவலுப் பிணைப்பேயாகும். கார்பன் அணுவைச் சுற்றியுள்ள சமவலுப் பிணைப்புகள் டெட்ரஹீட்ரன் அமைப்பில் உள்ளன என்பது சந்தேகமற நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது.

ஐசாஸ்டியர்ஸ்

லான்ங்மூர் (1919) என்ற விஞ்ஞானி ஒரே எலெக்ட்ரான் அமைப்பையுடைய இரு சேர்மங்களுக்கு ஐசாஸ்டியர்ஸ் என்ற பெயரை வழங்கினார். உதாரணம்: (a) நைட்ரஸ் ஆக்சைடும் கார்பன் டை ஆக்ஸைடும்; (b) நைட்ரஜனும் கார்பன் மானாக் சைடும்.

முதல் இரட்டையான நைட்ரஸ் ஆக்சைடையும் கார்பன் டைஆக்சைடையும் எடுத்துக்கொள்வோம்.

:N̈::N::Ö: :Ö::C::Ö:

நைட்ரஸ் ஆக்சைடு   கார்பன் டை ஆக்சைடு

நைட்ரஜன் உட்கருவின் மின்சுமை ஏழு; ஆக்சிஜன் உட்கருவின் மின்சுமை எட்டு; கார்பன் உட்கருவின் மின்சுமை ஆறு. ஆகவே, நைட்ரஸ் ஆக்ஸைடில் மொத்தக் கருக்களின் மின்சுமை 22; அதேபோல் கார்பன் டைஆக்சைடின் மொத்த உட்கருச் சுமை 22. அமைப்பிலும் ஒற்றுமையுள்ளது. இவைகளின் பௌதிகக் குணங்களை ஒப்பிடுகையில் இரண்டிற்கும் உள்ள ஒற்றுமை நன்றாகப் புலப்படுகிறது.

பண்புகள்	நைட்ரஸ் ஆக்சைடு	கார்பன்டை ஆக்சைடு
நிலைமாறு அழுத்தம் (Pc) atm-ல்	75	77
நிலைமாறு வெப்ப நிலை (Tc) 0°C-ல்	35·4	32
பாகுநிலை (Viscosity) 20° C-ல்	148×10^{-6}	148×10^{-6}
நீர்ம அடர்த்தி 10°C-ல்	0·856	0·858
ஒளிவிலகல் எண் D கோடு 16°C-ல்	1·19	1·19
ஆல்கஹாலில் கரைதிறன் 15°C-ல்	3·25	3·13
காந்த ஏற்புத்திறனில் (Magnetic susceptibility)	$0{\cdot}12 \times 10^{-6}$	$0{\cdot}12 \times 10^{-6}$
மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி (Dielectric constant) 0°C-ல்	1·598	1·582

ஃபஜான் கொள்கை (Fajan's Theory)

ஆவர்த்தன அட்டவணையில் பெரில்லியம் இரண்டாவது தொகுதியில் உள்ளது. பெரில்லியம் குளோரைடு, அத்தொகுதியிலுள்ள மற்றக் குளோரைடுகளை ஒப்பிடுகையில், ஓர் அரிதில் மின் கடத்தியாக இருக்கிறது; மற்றக் குளோரைடுகள் எளிதில் மின்னோட்டத்தைக் கடத்துகின்றன.

	$BeCl_2$	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$
சமான எடையின் மின் கடத்து திறன்	0·086	29	52	56	65

$BeCl_2$ ஒரு சமவலுப் பிணைப்புப் சேர்மமாக இருப்பதே இதற்குக் காரணமாகும். இதை விளக்க ஃபஜான் என்ற விஞ்ஞானி ஒரு கொள்கையைக் கையாண்டார். ஒரு நேர்மின் அயனியையும் எதிர்மின் அயனியையும் கொண்ட மூலக்கூறில் இவ்விரண்டு அயனிகளும் நிலைமின் கவர்ச்சியால் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. இக் கவர்ச்சியானது இவ்வயனிகளை ஒன்றுக்கொன்று சமீபத்தில் இழுத்து நெருக்கும். இதனால் எலெக்ட்ரான் வெளிக்கூடு சில சமயங்களில் சுய உருவத்தை இழந்து அதிலுள்ள சில எலெக்ட்ரான்கள் ஒரே அயனிக்கு உரியனவாக இருப்பதற்குப் பதிலாக இரண்டு அயனிகளுக்குப் பொதுவாக அமைந்து, இரு தனிம அணுக்களையும் பிணைக்கிறது. அப்பொழுது இடையில் அகப்பட்டுள்ள எலெக்ட்ரான் இரட்டையை இரண்டு அணுக்களும் பங்கீடு (share) செய்துகொள்கின்றன.

நேர்மின் அயனியும், எதிர்மின் அயனியும் அதிக மின்சுமை (charge) அல்லது இணைதிறன் பெற்றவையாக இருப்பின் இவ்வித மாற்றம் ஏற்பட ஏதுவாகிறது. நேர்மின் அயனியின் ஆரம் மிகச் சிறியதாக இருப்பினும், நிலைமின் கவர்ச்சி அதிகமாகி, நெருக்கமும் அதிகமாகிறது. எதிர்மின் அயனி பெரியதாக இருப்பின் எலெக்ட்ரான் ஆர்பிட்டின் உருவ இழப்புச் சுலபமாகிறது. பெரில்லியம் ஒரு சிறிய நேர்மின் அயனி. அதன் மின்சுமை இரண்டு. எதிர்மின் அயனியான குளோரின் அயனியின் ஆரம் பெரியது. இக் காரணங்களால் பெரில்லியம் குளோரைடு உருகிய நிலையிலும் சமவலுப் பிணைப்புச் சேர்மமாகக் காணப்படுகிறது. பெரில்லியம் குளோரைடை அதிக 'மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி' கொண்ட நீரில் கரைத்தால், நீரால் சிறிது பகுக்கப்பட்டாலும் (hydrolyse) மின்கடத்தியாக மாறிவிடுகிறது. நீர், பெரில்லியம் அயனிக்கும குளோரின் அயனிக்கும் நடுவிலுள்ள நிலைமின் கவர்ச்சியைக் குறைக்கிறது. இதனால் ஆர்பிட்டின் சுய உருவம் நிலைத்திருக்கிறது. அப்பொழுது தன் இயற்கையான மின்வலுப் பிணைப்புத் தன்மையை நிலைநிறுத்திக்கொள்ள பெரில்லியம் குளோரைடால் முடிகிறது. இதனால் அது மின்கடத்தியாகிவிடுகிறது.

நேர்மின் அயனியின் மின்சுமை அதிக எண்ணுள்ளதாக இருப்பின், அதன் உருவமும் பெரியதாக இருந்தால்தான் மின்வலுப் பிணைப்பைச் சமவலுப் பிணைப்பாக மாறாமல் தடுக்கலாம். பேரியம் அயனி நிலையுள்ளதாகவும், பேரியம் குளோரைடு அயனிச் சேர்மமாகவும் உள்ளதற்கு இதுவே காரணமாகும். பெரில்லியம் குளோரைடு உருகிய நிலையிலும் சமவலுப் பிணைப்புச் சேர்மமாக உள்ளதற்குக் காரணம் பெரில்லியம் அயனி சிறியதாக இருப்பதாகும்.

அடுத்து, ஹைட்ரஜன் நிலைமையைக் கவனிப்போம். ஹைட்ரஜன் அயனி ஹைட்ரஜன் குளோரைடு சேர்மத்தில் உள்ள நேர்மின் அயனியாகும். இது மிகச் சிறியது. ஆகையால், ஹைட்ரஜன் குளோரைடு ஒரு சமவலுப் பிணைப்புச் சேர்மமாகும். அது ஓர் அரிதில் மின்கடத்தி. குறைந்த கொதிநிலையும் உருகு நிலையும் உடையது. ஹைட்ரஜன் குளோரைடு சேர்மத்தை நீரில் கரைத்தால் அக் கரைசல் ஓர் எளிதில் மின்கடத்தியாகி விடுகிறது. சமவலுப் பிணைப்பு, மின்வலுப் பிணைப்பாக மாறி விட்டது. இதற்கு இரு காரணங்கள் உண்டு. ஒன்று, நீரானது மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி அதிகமுள்ள திரவமாகும். இது ஹைட்ரஜனுக்கும் குளோரினுக்கும் இடையேயுள்ள நிலைமின் கவர்ச்சியைக் குறைத்து மின்வலுப் பிணைப்பைச் சமவலுப் பிணைப்பாக மாறாமல் தடுக்கிறது. மற்றொன்று

ஆக்சோனியம் அயனி தோன்றுவதாகும். ஹைட்ரஜன் அயனி எலெக்ட்ரான் அற்ற அயனியாகும். அது மிகச் சிறிய அயனி. இக் காரணங்களால் அதை மற்ற மூலக்கூறுகள் ஈர்க்கின்றன. ஆகவே, ஹைட்ரஜன் குளோரைடை நீரில் கரைத்தால், அதிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனியை நீரின் மூலக்கூறுகள் இழுத்து, அது ஆக்சோனியம் அயனியாக மாறிவிடுகிறது. இம் மாற்றமும், ஹைட்ரஜன் குளோரைடு கரைசலின் அயனியாக்கலை அதிகரிக்கிறது.

$$H_2O + HCl \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

குறிப்பு: ஹைட்ரஜன் அணு சில சமயங்களில் எதிர்மின் அயனியாகவும் மாற்றமடைவதுண்டு. உருகுநிலையிலுள்ள லித்தியம் ஹைட்ரைடை மின்னால் பகுத்தால் $H:^-$ எதிர்மின் அயனியாக மாறி நேர்மின்முனையில் வெளியாகிறது.

சமவலுப் பிணைப்புச் சூழ்நிலையிலிருந்து அயனிப் பிணைப்புக்கு மாறுதல் (Transition from Covalent to Ionic Bond)

அயனிப் பிணைப்பானது எதிர்மின் தன்மையில் (Electro-negative nature) அதிக வேறுபாடுள்ள தனிமங்களின் பிணைப்பால் ஏற்படும் சேர்மங்களில் அதிகமாகக் காணப்படுகிறது. இரு தனிமங்களுடைய எதிர்மின் தன்மையில் வேறுபாடு அதிகம் இல்லாவிடில் அவை சேரும்போது சமவலுப் பிணைப்புத் தோன்றுகிறது. இருப்பினும், அச் சமவலுப் பிணைப்பிலும் அயனிப் பிணைப்பின் தன்மை தோன்றாமல் இருப்பதில்லை. ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறில் உள்ள இரண்டு அணுக்களும் ஒரே தன்மையவை; சமவலுப் பிணைப்பாலானவை. அப் பிணைப்பிலும் 2% அயனித் தன்மை உள்ளது; இது உடனிசைவு (Resonance) அமைப்பால் வந்ததாகும். இம்மாதிரியே மற்றச் சமவலுப் பிணைப்பிலும் அயனிப் பிணைப்புத் தன்மை ஊடுருவியிருக்கிறது.

சமவலுப் பிணைப்பில் அயனிப் பிணைப்பின் தன்மை அதிகமாகப் பிரதிபலித்தால் அந்தப் பிணைப்பை முனைவுகொள் பிணைப்பு (Polar linkage) என்றும், அயனிப் பிணைப்பின் தன்மை மிகக் குறைவாகக் காணப்படும் சமவலுப் பிணைப்பை முனைவு கொள்ளாப் பிணைப்பு (Non-polar linkage) என்றும் கூறுவது வழக்கம். முனைவு கொள் பிணைப்பில் பங்கீடு செய்யப்பட்ட எலெக்ட்ரான் இரட்டை சரிவரப் பங்கீடு செய்யப்படவில்லை. முனைகொள்ளாப் பிணைப்பில் இரண்டு அணுக்களையும் பிணைக்கும் எலெக்ட்ரான் இரட்டை சற்றேறக்குறையச் சரியாக அவ்விரண்டு அணுக்களையும் பங்கீடு செய்துகொண்டிருக்கின்றது எனத் தெரிகிறது. பிணைப்பின் முனைவு (Polarity of

bonds) இரு முனைத் திருப்புதிறனால் (Dipole moment) அளக்கப்படுகிறது. ஒரு சேர்மத்தின் இருமுனைத் திருப்புதிறன் பூஜ்யமாக இருப்பின், பெரும்பாலும் அது சமவலுப் பிணைப்பையே பெற்றிருக்கிறது என்று கொள்ளவேண்டும்.

	H_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2	HI	HBr	HCl	HF
இருமுனைத் திருப்புதிறன் μ ($\times 10^{18}$)	0	0·4	0·8	1·0	1·9

ஹைட்ரஜனுடன் சேர்ந்திருக்கும் உப்பீனியின் எதிர்மின் தன்மை அதிகமாக அதிகமாகச் சேர்மத்தின் இருமுனைத் திருப்புதிறனும் அதிகமாகிறது. HCl-ல் உள்ள பிணைப்பில் அயனித் தன்மை 17% என்றும், HBr-ல் 11% என்றும், HI-ல் 5% என்றும் (எல். பாலிங், 1940), HF-ல் 43% என்றும் கணக்கிட்டுள்ளார்கள்.

ஃபுளோரின் அல்லது ஆக்சிஜன், உலோகங்களுடன் சேர்ந்து சேர்மங்களைக் கொடுக்கும்போது, அச் சேர்மங்களில் அயனிப் பிணைப்பே பெரும்பாலும் காணப்படுகிறது. உதாரணமாக, சிலிகன் ஃபுளுரைடில் அயனிப் பிணைப்புப் பெரும்பாலும் உள்ளது. சிலிகனின் மற்றச் சேர்மங்களெல்லாம் சமவலுப் பிணைப்புச் சேர்மங்களே. அதுபோலவே போரன் ஃபுளுரைடைத் தவிர மற்ற போரன் சேர்மங்களும், பெரிலியம் ஃபுளுரைடு, பெரில்லியம் ஆக்சைடு தவிர மற்ற பெரிலியம் சேர்மங்களும் சமவலுப் பிணைப்புள்ள சேர்மங்களேயாகும். லித்தியம் சேர்மங்களைத் தவிர மற்றக் கார உலோகங்களின் சேர்மங்கள் யாவும் அயனிப் பிணைப்பால் ஆனவையே.

அயனிப் பிணைப்பிலிருந்து சமவலுப் பிணைப்பாக மாறும் சூழ்நிலையை ஃபஜான் கொள்கையின் கீழ்ப் பார்க்க.

உலோகப் பிணைப்பு (Metallic Bond)

உலோகங்கள் நல்ல மின்கடத்திகளாகவும் நல்ல வெப்பக் கடத்திகளாகவும் இருக்கின்றன. பளபளப்புள்ளவை; கம்பியாக நீட்டக்கூடியவை; தகடாகவும் அடிக்கக்கூடியவை. குறிப்பிட்ட வெப்பநிலைக்குமேல் சில உலோகங்கள் எலெக்ட்ரான்களை வெளி விடுகின்றன. X-கதிர்ப் பகுப்பாய்வின்படி, உலோக அணுக்கள், முகப்பு மையக் கன சதுரப் (Face-centred cube) படிகத்திலும், பொருள் மைய (Body-centred) கனசதுரப் படிகத்திலும், நெருக்கி அடைக்கப்பட்ட அறுகோணப் படிகத்திலும் படிந்திருக்கக் காணப்படுகின்றன. பொருள் மையக் கனசதுரப்

படிகத்தில் ஓர் அணுவைச் சுற்றி எட்டு அணுக்கள் உள்ளன; மற்ற இரு படிகங்களிலும் ஓர் அணுவைச் சுற்றிப் பன்னிரண்டு அணுக்கள் இருக்கின்றன. அணுக்களுக் கிடையில் உள்ள கவர்ச்சி விசை, வாண்டர் வால் கவர்ச்சி விசையைவிட வலுவானது. சமவலுப் பிணைப்புக்கு வேண்டிய எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை, உலோக அணுக்களில் உள்ள இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்களைவிட அதிகம். ஆகையால், சமவலுப் பிணைப்பும் உலோகங்களில் இருக்கமுடியாது. இக்காரணங்களின் அடிப்படையில் உலோகங்களின் குணங்களை விவரிக்க உலோகப் பிணைப்பு என்ற புது வகையான பிணைப்பு இருக்கவேண்டுமெனக் கருதப்படுகிறது. இப் பிணைப்புக்கு மின் வலுப் பிணைப்பின் தன்மையும் சமவலுப் பிணைப்பின் தன்மையும் உண்டு. எல். பாலிங் என்ற விஞ்ஞானியும் அலை இயக்கவியலும் இத் தனித்தன்மையான பிணைப்பினை உறுதிப் படுத்தியுள்ளன.

கார உலோகங்களும் காரமண் உலோகங்களும் நீர்ம அமோனியாவில் கரைந்து எளிதில் மின்கடத்தும் கரைசலைத் தருகின்றன. இதிலிருந்து, உலோகங்களில் தனி எலெக்ட்ரான்கள் உள என்பது தெளிவாகிறது. வேகமாக ஓடும் எலெக்ட்ரான்களால்தான் உட்கவர் ஒளியாற்றலைக் கதிர்வீசலால் வெளியிட முடியும். பி. டிரூட் (1900) என்பவர், உலோகங்களின் இடையிலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள், வாயுக்களின் இயக்கப் பண்புக் கொள்கையின்படி (Kinetic theory of gases), மூலக்கூறுகள் அங்குமிங்கும் ஓடுவதுபோல ஓடுகின்றன என்று விவரிக்கிறார். உலோகத்தில் உலோக நேர்மின் அயனிகள் எலெக்ட்ரான்களில் அமிழ்ந்து கிடைக்கின்றன என்று வைத்துக்கொள்ளலாம். உலோகப் படிக அமைப்பில் ஓர் எலெக்ட்ரான் இரண்டுக்கு மேற்பட்ட உலோக அயனியைப் பிணைத்துக்கொண்டிருக்கும். இந்த எலெக்ட்ரான்கள் யாவும் ஒரே ஆற்றல் நிலையில் இல்லை; பல்வேறு ஆற்றல் படியில் இருக்கின்றன. இதுவே குவான்டம் இயக்கவியலின் விளக்கம்.

பாலிங் என்ற விஞ்ஞானியின் விளக்கத்தின்படி, உலோகங்களின் அணுக்கள் ஓர் எலெக்ட்ரான் பிணைப்புகளாலும் இரண்டு எலெக்ட்ரான் பிணைப்புகளாலும் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இவைகள் அனேக ஆற்றல் மட்டங்களில் உடனிசைவு (Resonance) புரிகின்றன. பிணைப்புகளின் எண்ணிக்கையும் மாறுபாடு அடையக்கூடியது. உலோகத்தின் உருவத்தை மாற்றினாலும் பிணைப்பின் வலிமை குன்றாது. பாலிங்கின்

கூற்றை வைத்துக்கொண்டு உலோகத்தின் படிக அமைப்பினையும், ஓர் அணுவைச் சுற்றி ஏன் எட்டு அணுக்களும் பன்னிரண்டு அணுக்களும் இருக்க வேண்டும் என்பதனையும் விளக்கலாம். உலோகங்களில் அணுக்களுக்கு இடையேயுள்ள தூரத்தின் அளவும் பாலிங் கொள்கையை ஒத்தே இருக்கிறது.

மேலே விவரிக்கப்பட்ட இரண்டு கொள்கையின்படி, உலோகப் பிணைப்பு என்பது, இயக்கமுறு (mobile) எலெக்ட்ரான்களாலானது. இவ் எலெக்ட்ரான்களே உலோகப் படிகங்களுக்கு நிலைத்தன்மையும், மின், வெப்பக் கடத்தல் தன்மையும், பளபளப்பு போன்ற உலோகத் தன்மையும் கொடுக்கின்றன.

பட்டைக் கொள்கை (Band Theory)

சுயேச்சையான எலெக்ட்ரான்களும், நேர்மின் அயனியைச் சேர்ந்த உலோகப் பிணைப்பிலுள்ள இயக்கமுறு எலெக்ட்ரான்களும் உலோகங்களின் மின்கடத்து திறனுக்கும், வெப்பக் கடத்து திறனுக்கும், மற்ற உலோகத் தன்மைகளுக்கும் காரணமாகும். நவீனக் கொள்கையான பட்டைக் கொள்கையின் படி அரிதில் கடத்திகளின் (insulators) பண்புகளையும் குறை கடத்திகளின் (semiconductors) பண்புகளையும் விளக்கலாம்.

அணுவாக இருக்கும்பொழுது உட்கருவைச் சுற்றி வெளி எலெக்ட்ரான்கள் குறிப்பிட்ட கூடுகளில் இருக்கின்றன. ஒவ்வொரு கூட்டிற்கும் ஒரு குறிப்பிட்ட ஆற்றல் உண்டு. உலோக அணுக்கள் படிகத்தின் அமைப்பில் இருக்கும்போது எலெக்ட்ரான்களின் ஆற்றல் மட்டம் சரிவரக் குறிப்பிட முடியாத நிலையில் இருக்கிறது. கூடு அமைப்பிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களின் ஆற்றல் குறிப்பிட்ட நேரத் தவணையில் மாறுபாடடைகிறது. ஆகையால், குறிப்பிட்ட ஆற்றல் மட்டத்திற்குப் (Energy level) பதிலாகக் குறிப்பிட்ட ஆற்றல் பட்டையைப் (Energy band) புகுத்த வேண்டியிருக்கிறது. ஓர் ஆற்றல் பட்டைக்கும் அடுத்துள்ள ஆற்றல் பட்டைக்கும் இடையே பூஜ்ய ஆற்றலுள்ள நிலையுண்டு.

உலோகப் படிகத்தில் கீழ் ஆற்றல் பட்டைகளில் பெரும்பாலான எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றன. அப் பட்டை நிரம்பியுள்ளது. அதிக ஆற்றலுள்ள மேல்பட்டையில் குறைந்த அளவு சுயேச்சை எலெக்ட்ரான்களே இருக்கும். மின் உந்துவிசையை (e.m.f.) உலோக நுனியில் செலுத்தினால், கீழ் ஆற்றல் பட்டையிலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் நிரம்பியிருப்பதால் அவை நகர

முடியாது. ஆனால், மேல் ஆற்றல் பட்டையிலுள்ள குறைந்த எண்ணிக்கையுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் அப் பட்டையிலேயுள்ள மேல் மட்டத்திற்கு எடுத்துச்செல்லப்படுகின்றன. இந்நிலையில் இவ் வெலெக்ட்ரான்கள் எளிதில் ஓர் அணுவிலிருந்து மற்ற அணுவிற்குச் சென்று மின்கடத்தல் பண்பைக் காட்டுகின்றன.

மேல் எலெக்ட்ரான் ஆற்றல் பட்டையும் முழுவதுமாக நிரப்பப்பட்டிருந்தால் மேல்பட்டையிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களும் அதனுள்ளேயே வேறு ஆற்றல் மட்டத்திற்கு நகர முடியாது. அம்மாதிரித் தனிமங்களை அரிதில் கடத்தி என்கிறோம். உதாரணம் கார்பன், சிலிகன், பாஸ்பரஸ், சல்ஃபர் முதலியன.

அரிதில் கடத்தியை எளிதில் (மின்) கடத்தியாக மாற்ற வேண்டுமானால், மேல்மட்டத்திலுள்ள ஆற்றல் பட்டையிலிருந்து ஓர் எலெக்ட்ரானை நீக்கி, அதற்குமேல் ஆற்றலையுடைய பட்டையில் விட்டுவிட்டால் போதுமானது. ஏனெனில், புதிதாக விடப்பட்ட பட்டையில் அநேக ஆற்றல் மட்டங்கள் காலியாக இருக்கின்றன. எலெக்ட்ரான் சுலபமாக நகரலாம். இம்மாதிரி எலெக்ட்ரானை நீக்குவது கடினம். ஆனால், ஒளி மின்கடத்திகளான (Photoconductors) செலினியம், ஜெர்மேனியம் போன்ற உலோகங்களில் இம்மாதிரி எலெக்ட்ரான் மாற்றத்தை ஒளி ஃபோட்டானும், (Photon), புறவூதா ஒளிக்கதிர் ஃபோட்டானும் கொடுக்கின்றன.

குறை-மின்கடத்திகள் (semi-conductors) என்பவை அரிதில் மின்கடத்திகளிலிருந்து உருவானவை. அவைகள் குறை-மின்கடத்திகளாகச் செயற்கை முறையில் செயல்படுத்தப்படுகின்றன. தற்பொழுது டிரான்ஸிஸ்டர்களில் இவைகளைப் பெரிதும் பயன்படுத்துகிறார்கள். அரிதில் கடத்தியில் மிகச் சிறிய அளவில் வேறொரு தனிமம் சேருவதால் குறை-மின் கடத்தி கிடைக்கப் பெறுகிறது. உதாரணமாக, ஜெர்மேனியத்தை எடுத்துக்கொள்வோம். அது மிகவும் தூய்மையான நிலையில் ஓர் அரிதில் மின்கடத்தி. படிக அமைப்பில் வைரத்தை ஒத்தது. ஒவ்வோர் அணுவைச் சுற்றிலும் நான்கு அணுக்கள் இருக்கும். ஒவ்வோர் அணுவின் வெளிக்கூட்டிலுள்ள (outermost shell) நான்கு எலெக்ட்ரான்களும் சமவலுப் பிணைப்புக்குப் பயன்படுத்தப்பட்டிருக்கின்றன. ஜெர்மேனியத்துடன் மிகச் சிறிய அளவு ஆர்சனிக் தனிமத்தைச் சேர்த்து உருக்கிப் பிறகு குளிர வைத்துப் படிகமாக்கினால், ஆர்சனிக் அணுவுடன் சேர்ந்து ஜெர்மேனியமும் படிகமாகும். ஜெர்மேனியத்தின்

புறக்கூட்டமைப்பில் (Space lattice) ஆர்சனிக் அணுவும் பங்கு கொள்ளும். ஆர்சனிக் அணுவின் வெளி இணைதிறன் கூட்டில் ஐந்து எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றன. இவைகளின் நான்கும், ஜெர்மேனிய அணுவின் புறக்கூட்டிலுள்ள நான்கும், இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்களும் சேர்ந்து சமவலுப் பிணைப்பைக் கொடுத்து, இரண்டு அணுக்களும் படிகத்தினுள் சேர்க்கப்பட்டிருக்கும். விடப்பட்ட ஆர்சனிக்கின் ஐந்தாவது எலெக்ட்ரான் உயர்ந்த ஆற்றல் மட்டத்திற்குச் சென்று சற்றுச் சுதந்திரமாக நகருகிறது. இதனால் ஜெர்மேனியம் ஒரு குறைகடத்தியாக மாறுகிறது. எலெக்ட்ரான் ஓர் எதிர்மின் துகளானதால் இம் மின்கடத்தியை n-மாதிரி அழுக்குக் குறைகடத்தி (n = negative) (n-type impurity semi-conductor) என்பர். ஆர்சனிக்குக்குப் பதிலாக ஜெர்மேனியத்துடன் காலியம் என்ற தனிமத்தைப் பயன்படுத்தினால் p-மாதிரி அழுக்குக் குறைகடத்தி (p-type impurity semi-conductor) கிடைக்கிறது. p-என்பது நேர்மின் (positive) அயனித் தன்மையைக் காட்டுகிறது. இதில் மின்கடத்தல் நேர்மின் அயனித் தன்மையால், அதாவது, எலெக்ட்ரான் குறைவால் நடைபெறுகிறது. காலியத்தில் மூன்று எலெக்ட்ரான்களே உண்டு. ஆனால், காலியான எலெக்ட்ரான் ஆர்பிட்டல் உள்ளது. படிகத்தில் ஜெர்மேனியம் அணுவுடன் காலியம் அணு சேரும் போது மூன்று ஜெர்மேனியம் புறவெளி எலெக்ட்ரானும் மூன்று காலியம் எலெக்ட்ரானும் சேர்ந்து சமவலுப் பிணைப்புகளைத் தருகின்றன. காலியான காலியத்தின் ஆர்பிட்டலுக்கு ஜெர்மேனிய அணுவில் விட்டுவிடப்பட்ட ஒரு தனி எலெக்ட்ரான் நகருகிறது. இதனால் நேர்மின் ஜெர்மேனியம் அயனி தோன்றுகிறது. இந்த எலெக்ட்ரான் குறையைத் தீர்க்க, வேறோர் இடத்திலிருந்து எலெக்ட்ரான், ஜெர்மேனியம் அயனிக்குத் தாவுகிறது. இதில் மின்னோட்டம் நேர்மின் அயனியால் ஏற்படுகிறது.

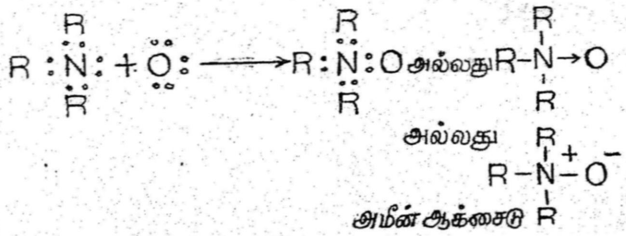
ஈதல் சமவலுப் பிணைப்பு அல்லது ஆயச்சமவலுப் பிணைப்பு (Coordinate Covaleney or Dative Bond)

சாதாரணக் சமவலுப் பிணைப்பில் பங்குகொள்ளும் இரண்டு அணுக்களில், ஒவ்வோர் அணுவும் ஓர் எலெக்ட்ரானைப் பிணைப்புக்கு வேண்டிய எலெக்ட்ரான் இரட்டைக்கு வழங்குகிறது. ஹைட்ரஜன் குளோரைடை எடுத்துக்கொண்டால், ஹைட்ரஜன் அணு ஓர் எலெக்ட்ரானையும், குளோரின் அணு ஓர் எலெக்ட்ரானையும் பிணைக்கும் எலெக்ட்ரான்-இரட்டைக்குக் கொடுக்கின்றன. சில பிணைப்புகளில் பிணைப்புக்கு வேண்டிய

இரண்டு எலெக்ட்ரான்களையும் ஓர் அணுவே கொடுக்கும். அந்த அணுவை வழங்கி (donar) என்று அழைப்பது வழக்கம். மற்றோர் அணு பிணைக்கப்பட்டிருந்தாலும் தனது எலெக்ட்ரானைப் பிணைப்புக்கு உட்படுத்துவதில்லை; அருகில் இருப்பதோடு சரி. இந்த அணுவை ஏற்பி (acceptor) என்று கூறுவது வழக்கம். இவ்வகைப் பிணைப்புக்கு ஈதல் அல்லது ஆயச்சம வலுப் பிணைப்பு (coordinate or dative bond) எனப்பெயர். இவ்விரட்டை எலெக்ட்ரானைத் 'தனி இரட்டை' (lone pair) எனக் கூறுவதுண்டு. இப் பிணைப்பைக் குறைமுனைப் (Semi-polar) பிணைப்பு என்றும் கூறுவதுண்டு. வழங்கியும் ஏற்பியும் தனித்து நிலைத்திருக்கும் தன்மையுடையனவாக இருந்தும் (போரான் ஹைட்ரைடும் அமோனியாவும்) இரண்டும் சேர்ந்து சேர்மத்தை ஏற்படுத்துகின்றன. இந்தக் குறைமுனைப் பிணைப்பு மிகவும் வலுவானதன்று. சுலபமாகப் பழைய இரு தனி சேர்மமாகப் பிரியக்கூடியது. இம்மாதிரியான குறைமுனைப் பிணைப்பை ஆயச் சமவலுப்பிணைப்பு என்று தனித்துக் கூறுவதுண்டு; மற்றவைகளைக் குறைமுனைப் பிணைப்புகள் என்று குறிப்பிடுவதும் வழக்கம். இரண்டும் தனித்து இயங்க முடியாத நிலையிலுள்ள தொகுதிகளுக்கிடையில் பிணைப்பு ஏற்படின், அந்தக் குறைமுனைப் பிணைப்புச் சாதாரணப் பிணைப்பைப் போல் வலிவுள்ளதாக இருக்கும்; சமவலுப் பிணைப்பைப் போலவே இருக்கும். ஆனால், இருமுனைத் திருப்புதிறன் கணிசமாக உடையதாக இருக்கும்.

குறை முனைவுப் பிணைப்பு (Semipolar link)

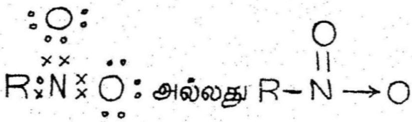
டர்டியரி அமீன் (tertiary amine) ஆக்சிஜன் அணுவுடன் குறைமுனைவுப் பிணைப்பால் பிணைக்கப்படுகிறது. ஆக்சிஜன் அணுவைச் சுற்றி ஆறு எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றன. அது எட்டு எலெக்ட்ரான் நிலைத் தன்மையைப் பெற இரண்டு எலெக்ட்ரானை ஏற்கத் தயாராக இருக்கிறது. டர்டியரி அமீனில் தனி இரட்டை எலெக்ட்ரான் இருக்கிறது. ஆகையால், அமீன் ஓர் எலெக்ட்ரான் வழங்கியாகிவிடுகிறது.



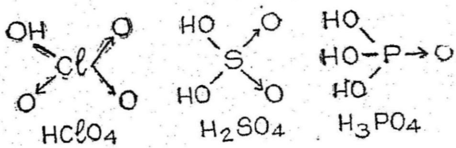
அம்புக்குறி குறைமுனைவுப் பிணைப்பைக் குறிக்கிறது. ஸ்டீரியோ வேதியியலில், குறைமுனைவுப் பிணைப்பு, ஒற்றைப் பிணைப்புக்கு ஒத்த பண்பைக் கொடுக்கிறது.

குறிப்பு: அமோனியா (NH_3) ஆக்சிஜன் அணுவுடன் சேர்வதில்லை. ஏனென்றால், அமோனியாவிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணு எலெக்ட்ரானைத் தன்னிடத்தே ஈர்க்கவல்லது. ஆகையால், நைட்ரஜனில் உள்ள தனி இரட்டை வேறு அணுவுடன் சேரமுடிவதில்லை. அமோனியாவிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவை ஆல்க்கைல் தொகுதியால் பதிலீடு செய்தால், ஆல்க்கைல் தொகுதிகள் எலெக்ட்ரானை வெறுத்துத் தள்ளும் தன்மை உடையவையாகின்றன. ஆகையால், தனி இரட்டை எலெக்ட்ரான் சுலபமாக மற்ற அணுக்களுடன் சேரமுடிகிறது.

நைட்ரோ சேர்மங்கள் குறைமுனைவுச் சேர்மங்களேயாகும். இங்கு நைட்ரஜனுக்கும் ஆக்சிஜனுக்குமிடையில் குறைமுனைவுப் பிணைப்பு உள்ளது.



பர்குளோரிக் அமிலம் ($HClO_4$), சல்ஃபூரிக் அமிலம் (H_2SO_4), பாஸ்ஃபாரிக் அமிலம் (H_3PO_4) முதலியவைகளிலும் இம்மாதிரிக் குறைமுனைவுப் பிணைப்புகள் உள்ளன.



குறைமுனைவுச் சேர்மங்கள் யாவும் எளிதில் ஆவியாக முடியாதவை. நைட்ரோ பென்சீனின் கொதிநிலை 208°C; குளோரோ பென்சீனின் கொதிநிலை 132°C. நைட்ரோ பென்சீனில் குறைமுனைவுப் பிணைப்பு இருப்பதால்தான் அது அதிகக் கொதிநிலை உடையதாக உள்ளது. டிரைமீதைல் அமீன் ஆக்ஸைடு [$(CH_3)_3N \longrightarrow O$] திடப்பொருளாகவும், உருகுநிலை 180°C

கொண்டதாகவும் உள்ளது. ஏனென்றால், அது ஒரு குறை முனைவுச் சேர்மம். அதனுடைய ஐசோமரான β-மீதைல் ஹைட்ராக்சில் அமீன் ஈதைல் ஈதர் $CH_3 NH{\cdot}O{\cdot}C_2H_5$, கொதிநிலை 68°C உள்ள நீர்மமாகவே உள்ளது.

ஆயச் சமவலுப் பிணைப்பு (Coordinate Covalent Link)

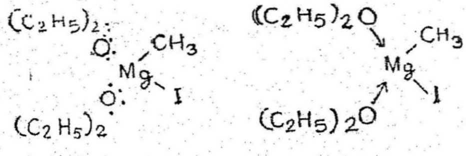
எட்டு எலெக்ட்ரான்களை வெளியில் கொண்ட மூலக்கூறு நிலையானது என்று வழக்கத்தில் இருந்தும், போரான் சேர்மங்களின் வெளி எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை ஆறுதான். எளிதில் இரண்டு எலெக்ட்ரானைப் பெற்று மூலக்கூறுச் சேர்மமாக ஆகிவிடுகிறது. போரான் டிரை மீதைல் தனித்தியங்கும் சேர்மம்; அமோனியாவும் தனித்தியங்கும் சேர்மம். இரண்டும் சேர்ந்து ஆயச் சமவலுப் பிணைப்புள்ள மூலக்கூறுச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கின்றன. இம்மாதிரியே போரான் டிரை குளோரைடு, பாஸ்பரஸ் பென்டா குளோரைடுடன் சேர்கிறது. அலுமினியம் குளோரைடு ஆன்டிமோனி குளோரைடுடன் சேர்ந்து ஆயப் பிணைப்புச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$Me_3B + :NH_3 \longrightarrow Me_3B \longleftarrow NH_3$$

$$Cl_3B + :PCl_5 \longrightarrow Cl_3B \longleftarrow PCl_5$$

$$Cl_3Al + :SbCl_3 \longrightarrow Cl_3Al \longleftarrow SbCl_3$$

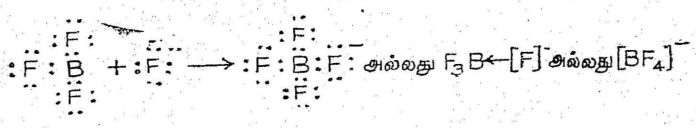
கிரிக்னார்டு கரணியிலுள்ள (Grignard reagent) மெக்னீசியம் மீதைல் ஐசோடைடுக்கும் ஈதருக்குமுள்ள பிணைப்பு ஆயச்சமவலுப் பிணைப்பாகும். ஈதரிலுள்ள ஆக்சிஜன், தனி இரட்டை எலெக்ட்ரான்களை வழங்குகிறது.



சேர்க்கைக்குப் பிறகு மெக்னீசிய அணுவைச் சுற்றி எட்டு எலெக்ட்ரான்கள் உள.

இரட்டை ஹாலைடுகள் (Double Hollides)

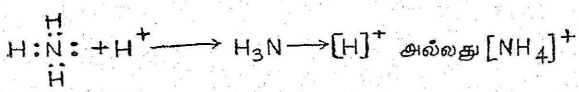
இதில் நிலைத்தன்மையுள்ள மூலக்கூறும் நிலைத்தன்மையுள்ள அயனியும் சேர்ந்து ஆயப் பிணைப்பைக் கொடுக்கின்றன. போரான் டிரைஃபுளூரைடு சேர்மம் ஃபுளோரின் அயனியுடன் சேரும்போது போரோஃபுளூரைடு அயனியைத் தருகிறது. இதில் ஃபுளூரின் அயனி தன் வெளிப்புற எலெக்ட்ரானின் ஓர் எலெக்ட்ரான் இரட்டையை போரானுக்கு வழங்குகிறது. போரான் அணு அதை ஏற்கிறது.



எதிர்மின் சுமை கடைசியில் போரானுக்கு மாற்றப்படுகிறது என்பதை அறியவேண்டும்.

அமோனியம் அயனி (Ammonium Ion)

அமோனியாவிலுள்ள நைட்ரஜன் அணுவின் தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டையை, ஹைட்ரஜன் அயனிக்கு வழங்குகிறது. ஹைட்ரஜன் அயனி இரட்டையை ஏற்கிறது.

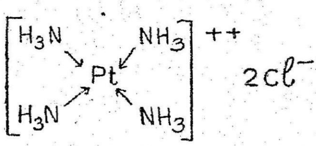


நிலையான அமோனியம் அயனியின் நேர்மின்சுமை, நைட்ரஜன் அணுவின்மேல் உள்ளது; ஹைட்ரஜன் அணுவின்மேல் அன்று என்பதைக் கவனிக்க வேண்டும்.

வர்னரின் அணைவுச் சேர்மங்கள் (Werner's Complexes)

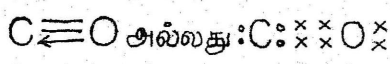
இச் சேர்மங்களில் மின்வலுப் பிணைப்பும் உண்டு; ஆயப் பிணைப்பும் உண்டு. நடு உலோக அணுவுடன் எத்தனை சமவலுப் பிணைப்புகளை ஏற்படுத்த முடியுமோ அந்த எண்ணானது ஆய எண் (Coordination number) என்று அழைக்கப்படுகிறது. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ என்ற அணைவுச் சேர்மத்தை எடுத்துக் கொள்வோம். பிளாட்டினத்தின் ஆய எண் நான்கு; அதனுடைய

முக்கிய இணைதிறன் இரண்டு. பிளாட்டினம் அமோனியம் ஒரு நேர்மின் அயனி $[Pt(NH_3)_4]^{++}$ ஆகும். இந்த அயனியில் நான்கு அமோனியா மூலக்கூறுகள் உலோக அணுவான பிளாட்டினம் அணுவுடன் சேர்ந்திருக்கின்றன. ஒவ்வோர் அமோனியா மூலக்கூறிலுமுள்ள நைட்ரஜனுக்கு ஒரு தனி இரட்டை எலெக்ட்ரான் உண்டு. இந்த நான்கு தனி இரட்டைகளும் பிளாட்டினம் அயனிக்கு வழங்கப்படுகின்றன. பிளாட்டினம் அயனி ஏற்பியாக இருக்கிறது. அணுவுப் பிளாட்டினம் அமோனியம் அயனியின் நேர் மின்சுமை இரண்டாகவே உள்ளது. இந்த அணுவிலுள்ள பிளாட்டினத்திற்கு எலெக்ட்ரான்கள் வெளியிலிருந்து மாற்றப் படவுமில்லை; அதனிடமிருந்து எலெக்ட்ரான்கள் நீக்கப் படவுமில்லை. அதனால்தான் பிளாட்டினம் அயனியின் மின்சுமை மாறாமலிருக்கிறது. அது இரு குளோரின் எதிர்மின் அயனியுடன் மின்வலுப் பிணைப்பால் சேர்ந்து வர்னர் சேர்மமான பிளாட்டினம் அமோனியம் குளோரைடைக் $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ கொடுக்கிறது.



உலோகக் கார்பனைல்கள்

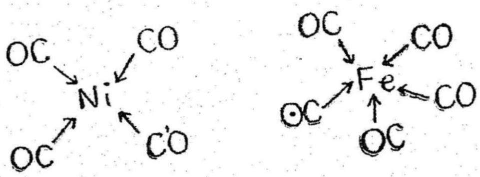
உலோகக் கார்பனைல்கள் ஆயச் சேர்ம வகையைச் சேர்ந்தவை. கார்பன் மானாக்சைடின் உள்ளமைப்பு கீழ்க் கண்டவாறு உள்ளது.



கார்பன் மானாக்சைடும் உலோகமும் சேர்ந்து கார்போனைல் சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன. உதாரணமாக, நிக்கல் கார்பனைல் $Ni(CO)_4$, இரும்புக் கார்பனைல் $Fe(CO)_5$, டங்ஸ்டன் கார்பனைல் $W(CO)_6$.

உலோகக் கார்பனைல்களில் உலோக அணு அருகிலுள்ள மந்தவாயுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெறுகிறது.

நிக்கலின் அணு எண் 28. அதாவது, வெளி எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை 28. அருகிலுள்ள மந்தவாயுவானது கிரிப்டான் (அணு எண் 36) ஆகும். நிக்கல் மேலும் எட்டு எலெக்ட்ரானுடன் சேர்ந்தால் கிரிப்டானின் வெளி எலெக்ட்ரான் எண்ணிக்கைக்குச் சமமாகிவிடும். ஆயப்பிணைப்பில் கார்பன் மானாக்சைடின் கார்பன் அணு, தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டையை வழங்குகிறது. நான்கு கார்பன் மானாக்சைடு மூலக்கூறு சேருவதால், மொத்த எலெக்ட்ரான்களின் சேர்க்கை (ஆயப்பிணைப்பால்) எட்டு ஆகும்.



இரும்பின் மொத்த வெளி எலெக்ட்ரான் 26 (அணு எண் 26) பத்து எலெக்ட்ரான்களுடன் சேர்ந்து கிரிப்டான் அமைப்பான 36 எலெக்ட்ரான்களைப் பெறவேண்டும். ஐந்து எலெக்ட்ரான் தனி இரட்டைகள் வேண்டும். ஆகையால், ஐந்து கார்பன் மானாக்சைடு மூலக்கூறுகளுடன் சேர்ந்து இரும்புக் கார்பனைல் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு (Hydrogen Bond)

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பை ஹைட்ரஜன் பாலம் என்றும் கூறுவதுண்டு. இதை முதன்முதலில் கண்டுபிடித்தவர்கள் லாட்டிமரும் ரோடன் பாஷும் (1920) ஆவர். இரண்டு வீரியமுள்ள எதிர்மின் அணுக்களுக்கு (உ-ம். ஃபுளோரின், ஆக்சிஜன், நைட்ரஜன்) இடையில் நேர்மின் தன்மையுள்ள ஹைட்ரஜன் அணு இருக்கும்போது அச்சேர்மத்தில் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு ஏற்படுகிறது. ஹைட்ரஜன் பிணைப்புப் பெரும்பாலும் ஒரு மின்வலுப் பிணைப்பு என்றே இப்போது கருதப்படுகிறது.

$$H—F\ldots\ldots\ldots H—F \qquad H—C\equiv N\ldots\ldots\ldots H—C\equiv N$$

ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடிலும் ஹைட்ரஜன் சயனைடிலும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு உள்ளது. ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின்

ஆற்றல் சுமார் 5 கிலோ காலரி/மோல் என்று கணக்கிட்டு இருக்கிறார்கள். பக்கத்திலிருக்கும் எதிர்மின் தனிமத்தின் எதிர்மின் தன்மை அதிகமாக அதிகமாக ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் ஆற்றலும் அதிகமாகிறது.

(FHF பிணைப்பில் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் ஆற்றல் 6·7 கி. காலரி, OHO பிணைப்பில் அதன் ஆற்றல் 4·5 கி. காலரி, NHN-ல் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் ஆற்றல் 1·30 கி. காலரி.) ஓர் அயனி அல்லது சமவலுப் பிணைப்பின் ஆற்றல் 100 கி. காலரி என்று கணக்கிட்டிருப்பதால் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் வலு மிகக் குறைவானது என்பது தெளிவாகிறது. ஆகையால், ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு சுலபமாக ஏற்படும்; சுலபமாகவும் அழிக்கப்படும். பீனல் உருவாக்கும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு, ஆல்கஹால் உருவாக்கும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பை விட வலுவானது. R_3NH^+ அயனியால் ஏற்படும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு NH_4^+ அயனியால் ஏற்படும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பை விட வலுவானது.

நைட்ரஜனும் குளோரினும் ஒரே எதிர்மின் தன்மையுடையவைகளாக (electronegativity) இருந்தும் நைட்ரஜனுல் ஏற்படும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு வலுவானதாக விருக்கிறது. குளோரினுல் ஏற்படும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு வலுவு குன்றிக் காணப்படுகிறது. இதிலிருந்து எதிர்மின் தனிமம் உருவில் சிறியதாகச் சிறியதாக இருக்க ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் வலுவும் அதிகமாகிறது என்று கொள்ள வேண்டியிருக்கிறது.

ஹைட்ரஜன் ஓர் எதிர்மின் தனிமத்துடன் சேர்ந்திருக்கும் போது பிணைப்பு எலெக்ட்ரான்களைத் தன்னை நோக்கி அந்த எதிர்மின் தனிம அணு இழுக்கிறது. இதனுல் ஹைட்ரஜன் அணுவின் மறுமுனை நேர்மின் தன்மையையுடையதாகிறது. ஹைட்ரஜனைச் சுற்றி வேறு எலெக்ட்ரான்கள் இல்லாததால் இந்தத் தூண்டப்பட்ட நேர்மின் தன்மையை மறைக்கமுடியவில்லை. இதனுல், அந்த ஹைட்ரஜன் அணு மற்றோர் எதிர்மின் தனிமத்தைத் தன்பால் இழுக்கிறது. ஹைட்ரஜன் அணு மிகச் சிறியதாக இருப்பதால் அதைச் சுற்றி இரு அணுக்கள்தான் இருக்கமுடியும். இதுவே ஹைட்ரஜன் பிணைப்புத் தோன்றக் காரணமாகும்.

(a) **மூலக்கூறு இணக்கம்** (Assosiation of Molecules)

நீர்ம நிலையில் நீரின் மூலக்கூறுகள் இணைந்திருக்கின்றன. இணைப்பு (assosiation) ஹைட்ரஜன் பிணைப்பாலானது.

```
  H          H          H          H          H
  |          |          |          |          |
H—O.........H—O       H—O.........H—O.........H—O
```

இருபடி (dimer)   முப்படி (trimer)

புள்ளியிட்ட கோடுகள் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பைக் காட்டுகின்றன. நீராவி மாத்திரம் ஒருபடி (monomer) நீர் மூலக்கூறையே பெற்று இருக்கிறது. நீர் மூலக்கூறுகள் இணைந்திருப்பதால் மூலக்கூறு எடை அதிகமாகிறது. நீராவியாக்க அதிக வெப்ப ஆற்றல் தேவைப்படுகிறது. நீரை ஒத்த மற்ற சமவலுப் பிணைப்புச் சேர்மங்களுடன் ஒப்பிடுகையில் அதன் கொதிநிலையும் உருகுநிலையும் மற்றவைகளைவிட அதிகமாகவிருக்கிறது. இதற்கு முக்கிய காரணம் இணைப்பு நிலையேயாகும்.

குணம்	H_2O	HCl	NH_3	CH_4	H_2S
கொதிநிலை	100°C	—85	—33·5	—164	—59·4
உருகுநிலை	0°C	—111	—75·5	—184	—83·8

பீனலின் (C_6H_5OH) மூலக்கூறு எடை (உறைநிலை முறையால்) 170. அதன் வாய்பாடு எடை 94. நீரில் அது இருபடியாகவிருக்கிறது. பென்சாயிக் அமிலம், மீத்தைல் ஆல்கஹால், ஈதைல் ஆல்கஹால், அசெட்டிக் அமிலம் முதலிய சேர்மங்கள் சாதாரண வெப்பநிலையிலும் இணைந்து உள்ளன. இவைகள் யாவற்றிலும்—OH தொகுதியிருக்கிறது. இத் தொகுதியிலுள்ள ஹைட்ரஜன், ஹைட்ரஜன் பிணைப்பை ஏற்படுத்தி மூலக்கூறுகளுள் இணைப்பைக் கொடுக்கிறது. இணைந்துள்ள நீர்மங்கள் மற்ற இணைந்துள்ள நீர்மங்களில் கரைகின்றன; சாதாரண இணைந்திராத நீர்மங்களில் கரைவதில்லை. உதாரணமாக, நீரானது ஈதைல் ஆல்கஹால், அசெட்டிக் அமிலம் முதலியவைகளில் கரையும்; பென்சீன்,

ஈதர் முதலிய நீர்மங்களில் கரைவதில்லை. மேலும் இணைந்த நீர்மங்களின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி சாதாரண நீர்மங்களைவிட அதிகம். இக்காரணத்தினால் நீர் ஓர் அயனியாக்கும் திரவமாக விளங்குகிறது. உதாரணமாக, பெரிலியம் குளோரைடு உருகிய நிலையிலும் அரிதில் மின்கடத்தியாக உள்ளது. ஆனால், நீரில் பெரிலியம் குளோரைடைக் கரைத்துக் கரைசலாக்கினால் அக்கரைசல் ஓர் எளிதில் மின்கடத்தியாக உள்ளது. நீரில் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி பெரிலியத்திற்கும் குளோரினுக்கும் இடையேயுள்ள நிலைமின் கவர்ச்சியைக் குறைப்பதே இதற்குக் காரணம். இதனால் பெரிலியம் குளோரைடு (ஃபஜான் விதிப்படி) சமவலுப் பிணைப்பாக மாறிவிடாமல் தடுக்கப்படுகிறது. அயனிச் சேர்மங்களான சோடியம் குளோரைடு போன்றவை நீரில் எளிதில் கரைகின்றன. சமவலுப் பிணைப்புள்ள சேர்மங்கள் நீரில் கரைவதில்லை.

நீர்மம்	மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி (di electric constant)
நீர்	81·2
ஆல்கஹால்	25·8
குளோரஃபாரம்	5·0
பென்சீன்	2·4
கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு	2·2

வெப்பநிலை குறையக் குறைய இணைப்பு சுலபமாகிறது. அதுபோலவே அடர்வு (concentration) அதிகமாக அதிகமாக இணைப்பும் எளிதில் நடைபெறுகிறது. ஈதைல் ஆல்கஹால் —30°C-ல் இருபடியாக இருக்கிறது. 60°C அளவில் ஒருபடியாகி விடுகிறது. 0·02% அசெட்டிக் அமிலத்தின் பென்சீன் கரைசலில், அசெட்டிக் அமிலம் ஒருபடியாக இருக்கிறது. 3% கரைசலில் அசெட்டிக் அமிலம் இருபடியாகவே $(CH_3 COOH)_2$ உள்ளது.

மீதேன் போன்ற ஹைட்ரோ கார்பன்களின் கொதிநிலை குறைவாக இருப்பினும் மீதைல் ஆல்கஹால், அசெட்டிக் அமிலம்

போன்றவைகளின் கொதிநிலை அதிகமாக விருப்பதற்குக் காரணம் இணைப்பேயாகும்.

மீதேன் (CH_4) கொதிநிலை = — 161°C

மீதைல் ஆல்கஹால் கொதிநிலை = 66°C
(CH_3—OH)

அசெட்டிக் அமிலம் கொதிநிலை = 118·1°C
(CH_3—COOH)

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் வலு அதிகமானால் கொதிநிலையும் அதிகமாகிறது. உதாரணமாக, ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடின் (HF) கொதிநிலை மற்ற ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகளின் கொதிநிலையைவிட அதிகமானது.

H—F......H—F

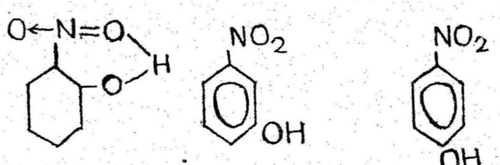
	HF	HCl	HBr	HI
கொதிநிலை	+19°C	−85°C	−69°C	−35°C

(b) **கொடுகிணைப்புச் சேர்மங்கள்** (Chelate compounds)

கொடுகிணைப்புச் சேர்மங்களில் பல வருடங்களுக்கு முன்னமே கண்டறிந்தது அசெட்டைல் அசெட்டோனின் பெரிலியம் சேர்மமாகும். நிக்கல் டைமீதைல் கிளையாக்சைம் என்ற சிவப்புச் சேர்மம் ஒரு கொடுகிணைப்புச் சேர்மமே. இதில் நிக்கலுக்கும் நைட்ரஜனுக்கு மிடையில் ஓர் ஆயப் பிணைப்பு உள்ளது. நீர், ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடு போன்ற சேர்மங்களில் ஒரு மூலக்கூறின் ஹைட்ரஜன் அணுவுக்கும் மற்றொரு மூலக்கூறின் எதிர்மின் தன்மையுடைய அணுவுக்கு மிடையில் பாலம்போன்ற ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு உண்டாகிறது. ஒரே மூலக்கூறிலுள்ள இரு அணுக்களுக்கு நடுவில் பாலம் போன்ற ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு சில கொடுகிணைப்புச் சேர்மங்களிலே காணப்படுகின்றது. இப் பிணைப்பினால் ஒரு வளைய உள்ளமைப்பு தோன்றுகிறது. உதாரணம், ஆர்த்தோ நைட்ரோஃபீனால் (O-nitrophenol).

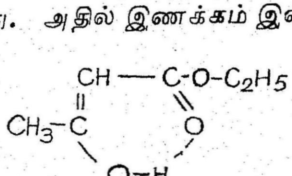
ஆர்த்தோ நைட்ரோபீனால் நீராவியில் ஆவியாக மாறும் தன்மையுடையது. மெடா, பாரா ஐசோமர்கள் அவ்வாறு ஆவியாக மாறா. ஆர்த்தோ ஐசோமர் நீரில் குறைந்த அளவிலேயே கரைகிறது. அதனுடைய உருகுநிலை 44°C. மெடா

ஐசோமரின் உருகுநிலை 96°C. [பாரா நைட்ரோ ஃபீனோலின் உருகுநிலை 114°C. ஆர்த்தோ நைட்ரோபீனல் இணைக்கப்பட்டிருக்கவில்லை. மற்ற இரண்டு ஐசோமர்களும் இணைந்து இருக்கின்றன. ஆகையால்தான் ஆர்த்தோ சேர்மத்தின் உருகுநிலை குறைவாக உள்ளது. ஆர்த்தோ நைட்ரோ பீனலின் நைட்ரோ தொகுதியின் ஓர் ஆக்சிஜன் அணு ஃபீனல் தொகுதியின் ஹைட்ரஜன் அணுவுடன் கொடுகிணைப்பால் இணைந்திருக்கிறது. இது ஒரு மூலக்கூறின் உள்ளேயே ஏற்படும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பாகும். மெடா, பாரா, நைட்ரோ பீனல்களில் கொடுகிணைப்பு சாத்தியமில்லை. ஏனெனில், நைட்ரோ தொகுதியும் ஹைட்ராக்சி தொகுதியும் அருகிலில்லை. தூரத்திலிருப்பதால் கொடுகிணைப்பால் சேரமுடியவில்லை. ஆர்த்தோ நைட்ரோபீனலில் தனித்தியங்கும் ஹைட்ராக்சி தொகுதி இல்லையென்பது புறச்சிவப்பு நிறமாலையிலிருந்து தெரிய வருகிறது. மெடா, பாரா, நைட்ரோபீனல்களின் நிறமாலையில் ஹைட்ராக்சி தொகுதிக்கான குறிப்புகள் தென்படுகின்றன.



o-நைட்ரோபீனல் m-நைட்ரோபீனல் p-நைட்ரோபீனல்

ஈதைல் அசெட்டோ அசெட்டேட் சேர்மமும் கொடுகிணைப்பைக் கொடுக்கிறது. இக் காரணத்தினால்தான் அதன் கொதிநிலை குறைவாக உள்ளது. அதில் இணக்கம் இல்லை.



ஈதைல் அசெடோ அசெடேட்டு

(c) கிளாத்ரேட் அடைவுச் சேர்மங்கள் (Clathrate Compounds)

குவினல் போன்ற ஹைட்ராக்சி சேர்மங்களும் சில அமீன் சேர்மங்களும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பைக் கொடுக்கின்றன. குவினல் மூலக்கூறுகளில் மூன்று மூலக்கூறுகள் ஹைட்ரஜன்

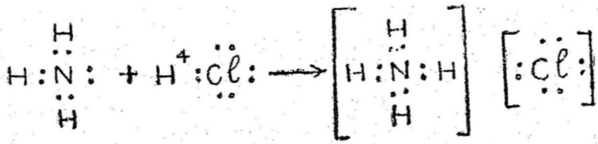
பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டு ஒரு கூண்டுபோல் ஆகிவிடுகிறது. இந்தக் கூண்டிற்குள் HCl, H_2S, SO_2, CO_2, HCN, CH_3OH போன்ற மூலக்கூறு ஒன்று அடைபட்டுவிடுகிறது. இம்மாதிரி சிறைப்பட்ட பிறகு கிடைக்கும் சேர்மத்தின் வாய்பாடு $(C_6H_6O_2)_3 \times [X = H_2S$ அல்லது SO_2..........$]$ ஆகும். இதைக் கிளாத்ரேட் அடைவுச் சேர்மம் என்றும் கூறுவதுண்டு. பீனாலும் இம்மாதிரிச் சேர்மங்களைத் தருகிறது. பீனாலின் கிளாத்ரேட் அடைவுச் சேர்மத்தின் வாய்பாடு $(C_6H_6O)_4X$.

ஓனியம் சேர்மங்கள் (Onium Compounds)

சில சேர்மங்களிலுள்ள அணுக்களில் ஒன்று அதனுடைய சமவலுப் பிணைப்பின் எண்ணிக்கையை அதிகரித்துக் கொள்கிறது. இந்த அதிகரிப்பு பெரும்பாலும் ஒன்றுக்கு மேலிராது. இம்மாதிரியாக ஓர் அணுவின் சமவலுப்பிணைப்பின் அதிகரிப்பால் ஏற்படும் சேர்மத்திற்குப் பெயர் ஓனியம் சேர்மமாகும். உதாரணம் அமோனியம் உப்புகள், ஆக்சோனியம் அயனி (H_3O^+), பாஸ்போனியம் அயனி $(PH_4^+I^-)$, போரோஃபுளூரைடு (BF_4^-) அயனி, சல்போனியம் (R_3S^+) அயனி போன்றவையாகும்.

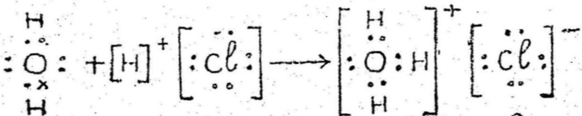
அமோனியம் அயனி

அமோனியாவில் (NH_3) மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் நடுவிலிருக்கும் நைட்ரஜன் அணுவுடன் சமவலுப் பிணைப்பால் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. ஓர் எலெக்ட்ரான் இரட்டை தனி எலெக்ட்ரானாக இருக்கிறது. இதை அமோனியா மூலக்கூறு சுலபமாக வழங்க (donate) முடியும். இதைப் பெற்றுக்கொள்ளத்தகுந்த ஓர் ஏற்பி (acceptor) தேவைப்படுகிறது. ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தை அத்துடன் சேர்த்தால் அவ்வமிலத்திலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனி அமோனியாவின் தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டையை ஏற்றுக்கொள்ளுகிறது. இச்சேர்க்கையால் நேர்மின் அயனியான $[NH_4]^+$ உருவாகிறது. இதில் நைட்ரஜன் அணு அந்த அயனியின் நேர்மின் சுமையை ஏற்று இருக்கிறது. சேர்க்கைக்குப் பிறகு அமோனியம் அயனியின் $[NH_4]^+$ நான்கு ஹைட்ரஜன் பிணைப்பிலும் வேறுபாடு இல்லை. நான்கு ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகளும் சமவலுப் பிணைப்பால் ஆனவை.



ஆக்சோனியம் அயனி

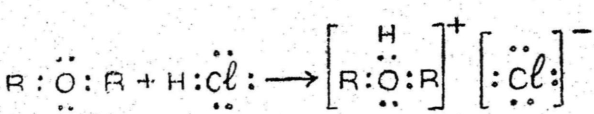
ஆக்சோனியம் அயனியான $[H_3O]^+$ஐ எடுத்துக் கொள்வோம். நீருடன் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு கரையும் போது நீரிலுள்ள ஆக்சிஜனில் இரு எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் இருக்கின்றன. அதில் ஒரு தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டையுடன் ஹைட்ரஜன் அயனி சேருகிறது. ஹைட்ரஜன் அயனி, எலெக்ட்ரான் இரட்டையின் ஏற்பியாகவும், ஆக்சிஜன், எலெக்ட்ரான் இரட்டை வழங்கியாகவும் விளக்குகிறது.



ஆக்சோனியம் அயனி

இச் சேர்க்கையால் ஆக்சிஜனின் சமவலுப் பிணைப்பு இரண்டிலிருந்து மூன்றாக அதிகரித்திருக்கிறது. நேர்மின் சுமை ஆக்சிஜன் அணுவின் மேல் இருக்கிறது.

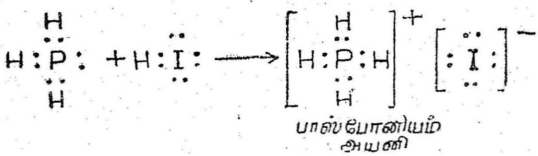
ஈதர் சேர்மம் அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் சேரும்போதும் ஆக்சோனியம் அயனி தோன்றுகிறது.



மற்ற ஓனியம் சேர்மங்கள்

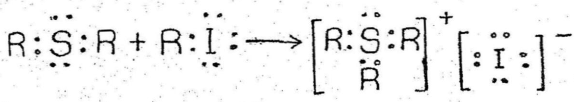
(a) $PH_3 + HI \longrightarrow PH_4I$

பாஸ்பைன் பாஸ்போனியம் அயோடைடு



(b) $R_2S + RI \longrightarrow R_3SI$

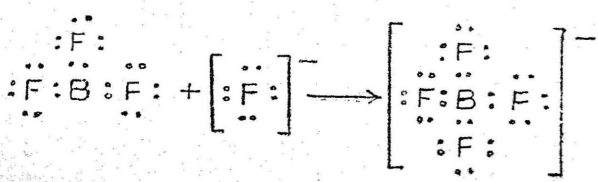
ஆல்க்கைல்சல்பைடு சல்போனியம் அயடைடு



(c) $BF_3 + F^- \longrightarrow BF_4^-$

போரான் டிரை ஃபுளூரைடு போரோ ஃபுளூரைடு அயனி

இதில் போரானுடைய சமவலுப் பிணைப்பு மூன்றிலிருந்து நான்காக உயர்ந்து அதே சமயத்தில் ஓர் எதிர்மின் அயனியாகவுமாகிறது.



மாறுபடும் இணைதிறன் (Variable Valency)

சேர்மங்கள் தனிமங்களிலிருந்து உருவாகும்பொழுது ஒவ்வொரு தனிமமும் அருகிலுள்ள மந்த வாயுவின் எலெக்ட்ரான் உள்ளமைப்பைப் பெற எத்தனிக்கிறது. சோடியம் ஃபுளூரைடு, சோடியம் அணுவிலிருந்தும் (2,8,1), ஃபுளோரின் அணுவிலிருந்தும் (2,7) உருவாகும்போது சோடியம் அயனி (2,8) ஆகவும், ஃபுளூரைடு அயனி (2,8) ஆகவும் மாற்றமடைந்தே சேருகிறது என்று முன்பே கவனித்தோம். எல்லாச் சேர்மங்களிலுமுள்ள எதிர்மின் அயனிகளும் இந்த விதிக்கு உட்பட்டே நடக்கின்றன. அதாவது அருகிலுள்ள மந்தவாயுவின்

எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெறுகிறது. நேர்மின் அயனிகள் எப்பொழுதும் அருகிலுள்ள மந்தவாயு அமைப்பைப் பெறுவதில்லை. அருமண் (rare earth) தனிமங்களும், இடைநிலைத் தனிமங்களும் (transition elements) அருகிலுள்ள மந்த வாயுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புக்கு வேறுபட்ட அமைப்பைப் பெற்று அயனியாகின்றன.

ஆவர்த்தன அட்டவணையில் IA தொகுதியைச் சேர்ந்த தனிமங்கள் எப்பொழுதும் நேர்மின் தன்மையுடையனவாயும், (Eletropositive-nature) ஓரிணை திறனையுடையவைகளாயும் இருக்கின்றன. கார உலோகங்களாகிய இவை ஓர் எலெக்ட்ரானை இழந்து ஓரிணை திறனையுடைய நேர்மின் அயனியைத் தோற்றுவிக்கின்றன. அதே சமயத்தில் அருகில் உள்ள மந்தவாயுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெற்றுவிடுகின்றன.

கார உலோகமும், எலெக்ட்ரான் அமைப்பும்	அருகிலுள்ள மந்த வாயுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு
Li 2, 1	He 2
Na 2, 8, 1	Ne 2, 8
K 2, 8, 8, 1	A 2, 8, 8
Rb 2, 8, 18, 8, 1	Kr 2, 8, 18, 8
Cs 2, 8, 18, 18, 8, 1	Xe 2, 8, 18, 18, 8
Fr 2, 8, 18, 32, 18, 8, 1	Rn 2, 8, 18, 32, 18, 8

இடைநிலைத் தனிமங்களாகிய IB தொகுதியைச் சேர்ந்த தனிமங்களான காப்பர், வெள்ளி, தங்க உலோகங்களை எடுத்துக் கொண்டு அவைகளின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பைக் கவனித்தால், அவைகள் அயனியாகும்பொழுது மந்தவாயுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெறவில்லையென்பது தெளிவாகிறது.

உ-ம் :

காப்பரின் (Cu) எலெக்ட்ரான் அமைப்பு 2,8,18,1

ஓரிணை திறன் (Cu^+) காப்பர் அயனி 2,8,18

ஈரிணை திறன் (Cu^{++}) காப்பர் அயனி 2,8,17

கடைசியிலுள்ள இரண்டு அயனிகளின் அமைப்பும் எந்த மந்த வாயுவையும் ஒத்ததாகவிருக்கவில்லை.

இதைப் போலவே இரும்பு, கோபால்ட்டு, நிக்கல் தனிமங்களிலும் மாறுபடும் இணைதிறனைக் காணலாம். நிக்கலில் மூவிணைதிறனையுடைய அயனியில்லை. கோபால்ட்டின் ஈரிணைதிறனுடைய அயனி மூவிணைதிறன் அயனியைவிட நிலையானது. இரும்பில் மூவிணைதிறன் அயனியே நிலையானதாகும். இதற்குக் காரணம் இரும்பின் உட்கருவின் மின்சுமை கோபால்ட்டைவிடக் குறைந்தது. கோபால்ட்டின் உட்கருவின் மின்சுமை நிக்கலின் உட்கருவின் மின்சுமையைவிடக் குறைவானது.

எலெக்ட்ரான் அமைப்பு :

இரும்பு 2,8,14,2   கோபால்ட்டு 2,8,15,2   நிக்கல் 2,8,16,2

Fe^{++} 2,8,14 Co^{++} 2,8,15 Ni^{++} 2,8,16

Fe^{+++} 2,8,13 Co^{+++} 2,8,14

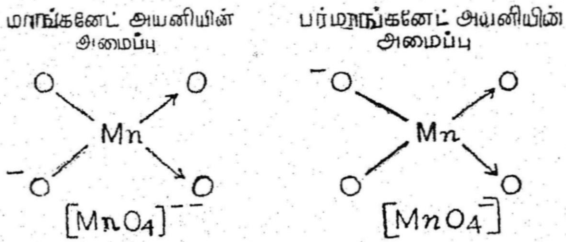
டின்னும் லெட்டும் :

தனிமம்	எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	தனிமம்	எலெக்ட்ரான் அமைப்பு
Sn	2, 8, 18, 18, 4	Pb	2, 8, 18, 32, 18, 4
Sn^{++}	2, 8, 18, 18, 2	Pb^{++}	2, 8, 18, 32, 18, 2
Sn^{++++}	2, 8, 18, 18	Pb^{++++}	2, 8, 18, 32, 18

ஈரிணைதிறனையுடைய Sn^{++} அயனியும் Pb^{++} அயனியும் நிலையான தன்மையுடையவை. நான்கிணை திறனையுடைய Sn^{IV}, Pb^{IV} அயனிகள் அவ்வாறில்லை. சிட்ஜிவிக் என்ற விஞ்ஞானியின் கூற்றுப்படி, கடைசியில் இரட்டை எலெக்ட்ரான் இருந்தால் அது அந்த அயனிக்கு நிலைத்தன்மை கொடுக்கிறது. ஆகையால் தான் ஈரிணைதிறனுடைய அயனிகள் நிலையாக உள்ளன.

குரோமியமும் மாங்கனீசும்:
பர்குரோமேட் அயனி தோன்றுவதில்லை

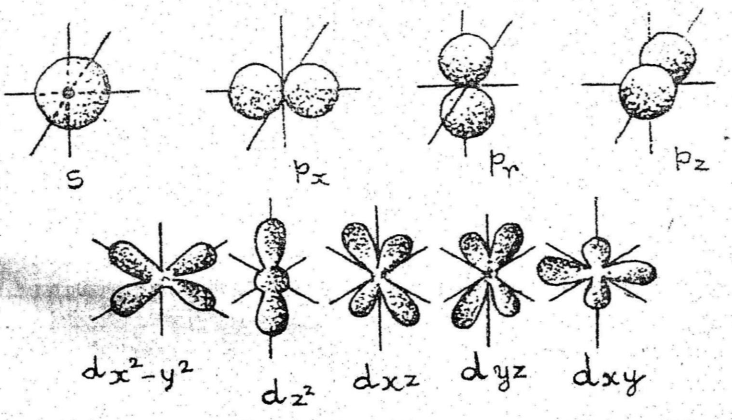
தனிமம் அல்லது அயனி	எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	தனிமம் அல்லது அயனி	எலெக்ட்ரான் அமைப்பு
Mn	2, 8, 13, 2	Cr	2, 8, 12, 2
Mn^{++}	2, 8, 13	Cr^{++}	2, 8, 12
Mn^{+++}	2, 8, 12	Cr^{+++}	2, 8, 11
$Mn\,O_4^{=}$	2, 8, 9, 6+2	$GO_4^{=}$	2, 8, 8, 6+2
$Mn\,O_4^{-}$	2, 8, 8, 7+1		



இரட்டைப் பிணைப்பு, மும்மைப் பிணைப்பு— அணு ஆர்பிட்டல் இணை (Conjugate) பிணைப்பு—எலெக்ட்ரான் அமைப்பு

மின்சுமையுடைய துகள்கள் ஓய்ந்து ஓர் இடத்தி லிருந்தாலும் நிலையான சமநிலையில் (equilibrium) இருக்கமுடியாது என்பது நிலமின் தன்மையைப்பற்றி எழுதிய ஏர்ன்ஷாவின் கூற்றாகும். இருப்பினும், சமவலுப்பிணைப்பைப்பற்றி விளக்க ஏதுவாக லூயி என்ற விஞ்ஞானி எலெக்ட்ரான்களை நிலையாக ஓரிடத்திலிருக்கும் துகள்கள் என்றும், அதை இரண்டு அணுக்கள் பகிர்ந்து கொள்கின்றன என்றும் கூறினார். 1905ஆம் ஆண்டில் ஐன்ஸ்டீன் என்ற விஞ்ஞானி ஓர் உலோகத்தை ஒளிக்கதிர் வீசலுக்கு உட்படுத்தினால் அதிலிருந்து எலெக்ட் ரான்கள் வெளித்தள்ளப்படுகின்றன என்பதை அறிந்தார். இதில் அலைக்கும் துகளுக்கும் உள்ள ஒற்றுமை வெளிக் கொணரப்படுகிறது. 1927-ல் ஜி. பி. தாம்சன், டேவிஸ்ஸன் முதலிய விஞ்ஞானிகள் எலெக்ட்ரான்கள் ஒளியைப்போல விளிம்பு விளைவுக்கு (diffraction) உட்படுகிறது என்பதைச் சோதனை

மூலம் காட்டினார். இதை வைத்துக்கொண்டு ஷிராடிங்கர் என்ற விஞ்ஞானி இணைதிறனின் எலெக்ட்ரான் கொள்கையை விளக்க அலைக்கு ஒப்பிட்டு அலை இயக்க இயலை (Wave Mechanics) தோற்றுவித்தார். இதை ஹீசன்பர்க் என்பவர் குவான்டம் இயக்கவியல் என்று விரிவுபடுத்தினார். இந்த இயக்கவியலின்படி உட்கருவைச் சுற்றியுள்ள எலெக்ட்ரான் ஒரு மேகத்தைப் (Cloud) போலுள்ளது. எந்தவிடத்தில் எலெக்ட்ரானை அதிக நேரம் பார்க்கமுடியுமோ அந்தவிடத்தில் மேகத்தின் அடர்வு அதிகம். இம்மாதிரி எலெக்ட்ரான் இருப்பதற்கு நிகழ்ச்சித்தகவு அதிகமாக இருக்கும் இடத்தை வரைகோடு வரைந்தால் அந்த வரைகோட்டின் உருவமானது அணு ஆர்பிட்டல் (Atomic Orbital) என அழைக்கப்படுகிறது. பௌலியின் ஒதுக்குதல் தத்துவத்தின்படி (Paul's Exclusion Principle) ஓர் ஆர்பிட்டலில் இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள்தான் இருக்கமுடியும். அத்துடன் அவை இரண்டும் ஒன்றுக்கொன்று எதிர்த்திசையில் சுற்றும் தன்மையுடையவைகளாகவும் இருத்தல் வேண்டும். அந்த இரண்டு எலெக்ட்ரான்களை ஜோடி எலெக்ட்ரான் என்று அழைப்பது வழக்கம்.



படம் 16-1

ஆர்பிட்டல்களின் உருவம்

ஓர் அணுவில் மிகக்குறைந்த ஆற்றலையுடைய எலெக்ட்ரான் 1s நிலையிலிருக்கிறது என்று கூறப்படுகிறது. இதுவே K கூட்டில் இருக்கிறது. இது பந்துபோன்ற (spherical) சீர்மையுள்ள கோள உருவமுடைய அணு ஆர்பிட்டலாகும். இதைவிட

அதிக ஆற்றலுடைய ஆர்பிட்டல் $2s$ ஆர்பிட்டலாகும். இது ஒரே மையமுள்ள கோளங்களையுடையது. இதற்கும் அடுத்த அதிக ஆற்றலுடைய ஆர்பிட்டல் $2p$ ஆர்பிட்டல் ஆகும். இது டம்ப்பெல் (dumb-bell) உருவமுடையது. மூன்று ஆயங்களிலும் மூன்று டம்ப்பெல்கள் இருக்கும். இவைகளை $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ ஆர்பிட்டல்கள் என்று பிரித்துக்கூறுதல் உண்டு. இவை ஒவ்வொன்றிற்கும் அதற்குச் செங்குத்துத் திசையிலிருக்கும் தளத்தில் எலெக்ட்ரானைக் காணமுடியாது. ஒவ்வொரு திக்கிலுள்ள டம்ப்பெல் உருவமுடைய ஆர்பிட்டலிலும் இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கும். ஆகையால், $2p$ எலெக்ட்ரான்களின் மொத்த எண் ஆறு ($2p^6$). $2s$-ம் $2p$-ம் சேர்ந்த கூடு L கூடாகும். ஆகையால், L கூட்டின் மொத்த எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை எட்டு ($2s^2\,2p^6$). மூன்ருவது கூடான M கூட்டில் தோன்றும்புது ஆர்பிட்டலுக்கு d-ஆர்பிட்டல் எனப் பெயர். இதில் ஐந்து துணை ஆர்பிட்டல்கள் உள. மொத்தம் பத்து எலெக்ட்ரான்கள் சேர்க்கவேண்டும் ($3s^2p^6d^{10}$). ஆகையால், M கூட்டின் மொத்த எலெக்ட்ரான் 18 ஆகும்.

எலெக்ட்ரான்கள் ஆர்பிட்டலை நிரப்புதல்

ஆர்பிட்டலை நிரப்பும்போது முதல் முதலில் குறைந்த ஆற்றலையுடைய ஆர்பிட்டலை எலெக்ட்ரான் சென்று அடைகிறது. ஹைட்ரஜனின் ஓர் எலெக்ட்ரானும் $1s$ ஆர்பிட்டலில் இருக்கிறது. ஹீலியத்தில் இரண்டாவது எலெக்ட்ரான் எதிர்ச்சுழற்சியுடன் அதே $1s$ ஆர்பிட்டலை அடைகிறது. இப்போது $1s$ ஆர்பிட்டல் நிரம்பிவிடுகிறது. லித்தியத்திற்குப் போகும்போது மேலும் ஓர் எலெக்ட்ரான் அடுத்த குறை ஆற்றலையுடைய $2s$ ஆர்பிட்டலைச் சென்றடைகிறது. லித்தியத்தின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2\,2s$ ஆகும். அடுத்த தனிமமான பெரிலியம் $1s^2 2s^2$ எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெற்றிருக்கிறது. p ஆர்பிட்டல்களை நிரப்பும்போது p_xஐ நிரப்பிய பிறகுதான் p_y-க்கு எலெக்ட்ரான்கள் செல்லவேண்டுமென்பதில்லை. உதாரணமாக, போரானில் p_x-ல் ஓர் எலெக்ட்ரான் இருக்கிறது. அடுத்த தனிமமான கார்பனில் p_x-ல் ஒன்றும், p_y-ல் ஒன்றும் உள்ளது. அடுத்து, நைட்ரஜனில் p_x-ல் ஒன்று, p_y-ல் ஒன்று, p_z-ல் ஒன்று என எலெக்ட்ரான்கள் உள. பிறகுதான் அடுத்த தனிமமான ஆக்சிஜனில் p_x இரண்டு எலெக்ட்ரானைப் பெற்று அந்த ஆர்பிட்டலை நிரப்புகிறது. இதற்கு ஹூண்டு விதி எனப் பெயர். ஒவ்வொரு சப்-ஆர்பிட்டலிலும் ஓர் எலெக்ட்ரானாவது

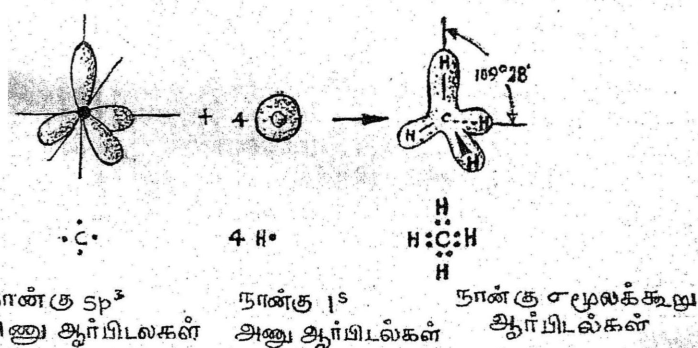
இருந்தால் தான் ஒரு சப்-ஆர்பிட்டல் நிரப்பப்படும் என்பதே விதி.

எலெக்ட்ரான் நிரப்புதல்

$_1$H $1s$	$_6$C $1s^2$ $2s^2$ $2p_x$ $2p_y$	
$_2$He $1s^2$	$_7$N $1s^2$ $2s^2$ $2p_x$ $2p_y$ $2p_z$	$_{11}$Na $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s$
$_3$Li $1s^2$ $2s$	$_8$O $1s^2$ $2s^2$ $2p_x^2$ $2p_y$ $2p_z$	$_{12}$Mg $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$
$_4$Be $1s^2$ $2s^2$	$_9$F $1s^2$ $2s^2$ $2p_x^2$ $2p_y^2$ $2p_z$	$_{13}$Al $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p$
$_5$B $1s^2$ $2s^2$ $2p$	$_{10}$Ne $1s^2$ $2s^2$ $2p_x^2$ $2p_y^2$ $2p_z^2$	

இனக்கலப்பு ஆக்கல் (Hybridisation)

அங்கக வேதியியலில் முக்கியத் தனிமம் கார்பன் ஆகும். அதனுடைய எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $_6C^{12}-1s^2\ 2s^2\ 2p^2$. வெளியில் உள்ள இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்கள் நான்கும் ($2s^2\ 2p^2$) ஒரே ஆற்றலையுடையவையல்ல. மீதேனை எடுத்துக் கொண்டால் அதன் 4 பிணைப்பும் ஒரே மாதிரியானது.



படம் 16-2

மீதேனின் கற்பிதத் தோற்றம்

ஒரு பிணைப்புக்கும், மற்றொரு பிணைப்புக்குமிடையேயுள்ள கோணம் 109° 28′ ஆகும். குவான்டம் இயக்கவியலின்படி

இதன் விளக்கம் பின்வருமாறு: $2s$ மட்டத்திலிருந்து ஓர் எலெக்ட்ரானுக்கு ஆற்றலையூட்டி p ஆர்பிட்டலுக்கு மாற்றினால் இணைதிறனின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ ஆகும். இவை நான்கும் கலந்து நான்கு சீர்மையுள்ள இனக் கலப்புள்ள பிணைப்புகளைத் தருகின்றன. இனக்கலப்பு செய்யப் பட்ட ஆர்பிட்டலை sp^3 இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டல் எனக் கூறுதல் மரபு. இம்மாதிரிப் பிணைப்புகளே வைரத்திலும் கார்பனின் பூரிதச் சேர்மங்களிலும் காணப்படுகின்றன.

கார்பன் - கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்பு

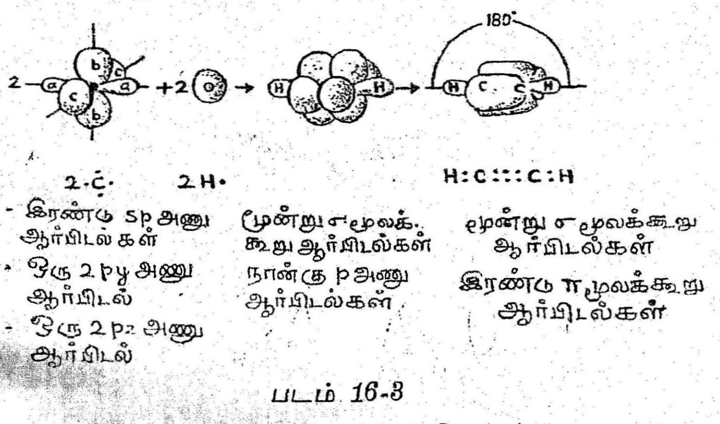
இது ஆல்கீபைன் சேர்மங்களில் காணப்படுகிறது. கார்பனின் இணைதிறன் எலெக்ட்ரானை $2s^2$ $2p^2$ எலெக்ட்ரான்களில் $2s$ மட்டத்திலிருந்து ஓர் எலெக்ட்ரானை $2p$ மட்டத்திற்குக் கொண்டுவந்தபிறகு அமைப்பானது $2s$ $2p_x$ $2p_y$ $2p_z$ என்றாகிறது. இதில் $2s$, $2p_x$, $2p_y$ இவை மூன்றும் கலந்து சீர்மையுள்ள ஒரே மாதிரியான மூன்று இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டல்களைக் கொடுக்கின்றன. இதற்கு sp^2 இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டல் எனப் பெயர். இந்த மூன்று ஆர்பிட்டல்களும் ஒரே தளத்திலிருக்கின்றன. ஆகையால், இரண்டு பிணைப்புகளுக்கு நடுவிலுள்ள கோணம் 120°. விட்டுவிட்ட $2p_z$ எலெக்ட்ரான் இந்தத் தளத்திற்கு 90°-ல் தனது அச்சை வைத்துக் கொண்டிருக்கிறது. இப்பொழுது ஒரு கார்பனின் அமைப்புக் கீழ்வருமாறு:

எதிலீன் மூலக்கூறு உண்டாவதைச் சித்திரிக்க இரண்டு கார்பன் sp^2 இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டல் கொண்டதாக எடுத்துக் கொள்வோம். இவ்விரண்டு கார்பன்களில் ஒவ்வொன்றிலும் ஒரு p_z எலெக்ட்ரானும் இருக்கிறது. முதல் கார்பனிலுள்ள ஒரு sp^2 ஆர்பிட்டலும் இரண்டாவது கார்பனிலுள்ள ஒரு sp^2 ஆர்பிட்டலும் ஒன்றுக்கொன்று சேர்ந்து σ பிணைப்பு என்று கூறப்படும் ஒரு பிணைப்பைக் கொடுக்கிறது. (படம் 15-1ஐப் பார்க்கவும்.) ஒவ்வொரு கார்பனிலுள்ள மீதி இரண்டு sp^2 ஆர்பிட்டல்களில் ஒவ்வொன்றும் ஹைட்ரஜனுடைய $1s$ ஆர்பிட்டலுடன் கலந்து ஒரு σ பிணைப்பைக் கொடுக்கிறது. முதல் கார்பனின் p_z ஆர்பிட்டலும் இரண்டாவது கார்பனின் p_z ஆர்பிட்டலும் ஒரே தளத்திலிருந்தால், வலுவுள்ள π ஆர்பிட்டலைக் கொடுக்கிறது. இதை π பிணைப்பு என்றும் கூறுவதுண்டு. இப்பொழுது எதிலீனில் நான்கு C — H பிணைப்புகளும்

ஒரு C—C பிணைப்பும் σ பிணைப்பாலானது. மற்றது C—C-யிலுள்ள π பிணைப்பு. σ பிணைப்பின் தளமும் π பிணைப்பின் தளமும் வெவ்வேறாக உள்ளது. ஆகையால், இரண்டு கார்பன் அணுக்களும் சுலபமாக ஒன்றுக்கொன்று சுழற்ற முடியாது.

மும்மைப் பிணைப்பு —C≡C—

இதிலும் கார்பனிலுள்ள $2s^2$ எலெக்ட்ரானில் ஓர் எலெக்ட்ரான் $2p$ மட்டத்திற்குக் கொண்டு வரப்படுகிறது. $2s$, $2p_x$ $2p_y$, $2p_z$ என்ற அமைப்பில் $2s$-ம் $2p$-ல் ஒன்றும் சேர்ந்து கலந்து இனக்கலப்பு sp ஆர்பிட்டலைத் தோற்றுவிக்கின்றன. இரண்டு p ஆர்பிட்டல்கள் தனித்துவிடப்பட்டிருக்கின்றன. இவையிரண்டும் ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்தான தளத்திலிருக்கின்றன. அதே சமயத்தில் இந்த இரண்டு தளமும் sp இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டல் தளத்திற்கும் செங்குத்தான நிலையில் இருக்கின்றன. அசெட்டிலீன் தோன்றுவதைக் கீழ்க்கண்டவாறு விளக்கலாம்.



படம் 16-3

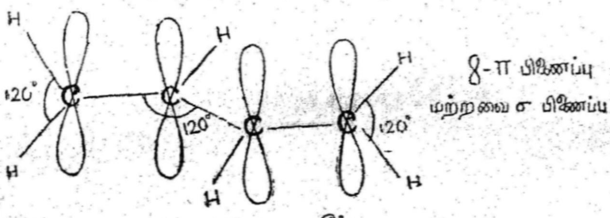
அசெட்டிலீனில் கற்பிதத் தோற்றம்

ஒவ்வொரு கார்பனிலிருந்தும் ஒரு sp இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டல் ஒன்றுக்கொன்று சேர்ந்து ஒரு C — C σ ஆர்பிட்டலைக் கொடுக்கிறது. மற்றொரு sp ஆர்பிட்டல் ஹைட்ரஜனின் $1s$ ஆர்பிட்டலுடன் சேர்ந்து C—H σ பிணைப்பைத் தருகிறது. விடப்பட்ட இரண்டு p எலக்ட்ரான்கள் ஒவ்வொரு கார்பனிலும் இருக்கின்றன. ஒரு கார்பனின் ஒரு p எலெக்ட்ரானும், மற்றொரு கார்பனின் அதேமாதிரி p எலக்ட்ரானும் சேர்ந்து ஒரு தளத்தை ஏற்படுத்துகிறது. இம்மாதிரி இரண்டு π தளம் உண்டு.

ஒவ்வொரு π பிணைப்பின் தளமும் ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்து நிலையிலிருக்கிறது. இவ் விரண்டு π ஆர்பிட்டலும் சேர்ந்து ஒரு சீர்மையுள்ள உருளை அமைப்பைக் கொடுக்கிறது. இது இரண்டு கார்பனுக்கும் நடுவில் இருக்கிறது. அசெட்டிலீனின் நான்கு அணுக்களும் (CH≡CH) ஒரே கோட்டிலிருக்கின்றன.

இணைபிணைப்பு (பூடாடையீன், பென்சீன்)

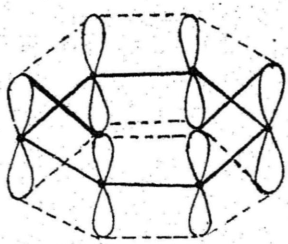
பூடாடையீனில் இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புகள் உள. ஒரு சாதாரண பிணைப்பு, இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புக்கும் நடுவில் உள்ளது. நான்கு ($CH_2=CH-CH=CH_2$) கார்பன் அணுக்களுள் ஒவ்வொன்றும் sp^2 இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டலைக் கொண்டவை. இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டலைக் கொண்ட தளத்திற்குச் செங்குத்தில் $2p$ ஆர்பிட்டல் உள்ளது. sp^2 இனக்கலப்பு கார்பன் ஆர்பிட்டல்களின் சேர்க்கையால் சேர்மம் உண்டாகியிருக்கிறது. ஹைட்ரஜனுடன் சேரும்போது ஹைட்ரஜனின் $1s$ ஆர்பிட்டலுக்கும் sp^2 இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டலுக்கும் வினையுண்டாகிறது. sp^2 ஆர்பிட்டல்கள் யாவும் ஒரே தளத்திலிருக்கும்பொழுது சேர்க்கையின் வலு அதிகம். அதுபொழுது நான்கு ஆர்பிட்டல்களும் ஒரே தளத்தில் சேரலாம். இதை இணைபிணைப்பு என்கிறோம்.



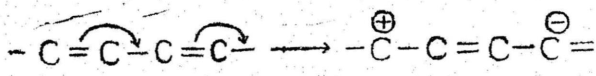
பூடாடையீன்

இச்சேர்மத்தில் கூறப்பட்ட தனிப்பட்ட அமைப்பால் ஒரு கார்பன் அணுவின் எலெக்ட்ரான் மற்றொரு கார்பன் அணுவின் அருகிற்குச் சுலபமாகச் செல்லலாம். அதாவது, மூலக்கூறிலுள்ள இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புகளும் தனித்தனியே இயங்குகின்றன என்று கொள்ளமுடியாது. இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புகளும் எப்பொழுதும் ஒன்றுக்கொன்று ஈடுபாடுகொண்டே இருக்கின்றன. இத்தகைய அமைப்பினால் நான்கு கார்பன் அணுக்களும் ஆறு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் ஒரே தளத்தில் காணப்படுகின்றன.

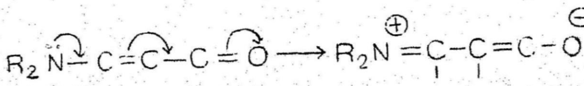
பென்சீனில் ஆறு கார்பன் அணுக்களும் ஆறு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் உள. ஒவ்வொரு கார்பனிலும் மூன்று sp^2 இனக் கலப்பு ஆர்பிட்டலும் ஒரு p எலெக்ட்ரானும் உண்டு. ஒரு sp^2 இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டலும் ஹைட்ரஜன் அணுவின் $1s$ ஆர்பிட்டலுடன் கலந்து **C—H** பிணைப்பைக் கொடுக்கிறது. மற்ற இரண்டு sp^2 இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டலும் பக்கத்திலுள்ள கார்பன் அணுக்களின் அதேமாதிரி இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டலுடன் கலந்து சேர்ந்திருக்கிறது. வளையத்தின் தளத்திற்குச் செங்குத்தாக ஆறு p_z எலெக்ட்ரான்கள் கொண்ட தளம் உள்ளது. ஒவ்வோர் எலெக்ட்ரானின் இயக்கமும் பக்கத்து எலெக்ட்ரான்களின் இயக்கத்தால் பாதிக்கப்படுகிறது. மேலும், உட்கருக்களுக்கும் மற்ற எலெக்ட்ரான்களுக்கும் இந்த இயக்கத்தில் பங்குண்டு. மொத்தமாகக் குறைந்த ஆற்றலில் உள்ள பென்சீன் மூலக்கூறைக் கீழ்க்கண்டவாறு எடுத்துக் காட்டலாம். கார்பன் உட்கருவைக்கொண்ட அறுகோண வளையத்தை நடுவில் வைத்து மேலும் கீழும் வட்ட வடிவமுள்ள எலெக்ட்ரான் மேகங்கள் இருப்பதாகக் கொள்ளலாம்.



இணைபிணைப்பு வழிமுறை: இப் பெயரை வழங்கியவர் இங்கோல்டு ஆவர். ராபின்சனும் லௌரியும் விவரித்துள்ளபடி இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புக்கு நடுவில் ஓர் ஒற்றைப் பிணைப்பு இருப்பின், அச்சேர்மத்தில் (**conjugated double bond**) மேலே விவரிக்கப்பட்ட அமைப்பின் காரணமாக ஓர் எலெக்ட்ரான் ஜோடி இரட்டைப் பிணைப்பிலிருந்து மற்றொரு பிணைக்கப்பட்ட அணுவுக்குச் சுலபமாக மாறும் ஆற்றலைப் பெற்றிருக்கிறது. பங்கீடு செய்யப்பட்டிருந்த (shared) இடத்திலிருந்து இந்த எலெக்ட்ரான் ஜோடி ஓர் அணுவுடன் பங்கீடு செய்யப்படாத ஜோடியாகச் சென்று அமைகிறது. இந்த இடமாற்றத்தை முற்றுப்பெற்ற இடமாற்றமாகக் கொள்ளல் கூடாது. கெர்மாக்கும் ராபின்சனும் இதை வளைந்த அம்புக் குறியால் காட்டுகிறார்கள்.



இம்மாதிரி மாற்றத்தால் மூலக்கூறின் கோடியில் ஆக்சிஜனும் நைட்ரஜனுமிருந்தாலும் அவைகளும் பங்குகொள்ளுகின்றன உதாரணமாக,



நைட்ரஜனிலுள்ள தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டை அம்புக் குறியின்படி நைட்ரஜனுக்கும் கார்பனுக்கும் நடுவில் பங்கீடு செய்துகொள்ளும்படி இடமாற்றம் செய்யப்படுகிறது. இதன் காரணமாக மேலே எழுதப்பட்ட மாற்றமேற்பட்டு, கார்பனுக்கும் ஆக்சிஜனுக்கும் நடுவில் பங்கீடு செய்யப் பட்டிருந்த எலெக்ட்ரான்ஜோடி ஆக்சிஜன் அணுவுக்கு மறுபுறத்தில் தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டையாக இடமாற்ற மடைந்து நிற்கிறது. இதனால், மின்சுமைகள் மூலக்கூறின் இரு முனைகளிலும் ஏற்படுகின்றன.

உடன் இசைவு (Resonance)

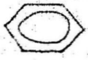
குவான்டஇயலினால் வேதியியலுக்குக் கிடைத்த முக்கியப் பயன்களில் ஒன்று, சேர்மங்களின் அநேக அமைப்புகளுக்கு இடையே தோன்றும் உடன் இசைவு ஆகும். ஒரு மூலக் கூறின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட முறையில் பகுத்து எடுத்துக்காட்டும்போது அதன் அணுக்களின் இடங்கள் மாறாமலிருந்து ஓர் அமைப்புக்கும் மற்ற அமைப்புக்கும் ஆற்றலில் அதிக வேறுபாடு இல்லாவிடில் கொடுக்கப்பட்ட எல்லா அமைப்புகளையும் ஒன்றுபடுத்திச் சேர்த்து அலைச்சார்பாக (wave function) அலை இயலில் எழுதலாம். சற்றேறக்குறைய ஒரே ஆற்றலையுடைய எலெக்ட்ரான் அமைப்புகளின் எண்ணிக்கை அதிகமாக அதிகமாகச் சேர்மத்தின் நிலைத்தன்மையும் அதிகரிக்கிறது. இந்த அமைப்புகளைச் செல்லத்தக்க அமைப்புகள் (canonical structure) என்றழைப்பர். அலைச்சார்பில் ஈடுபடுத்தப்பட்ட எலெக்ட்ரான் அமைப்புக்கும் நிலையான அமைப்புக்கும் உள்ள வேறுபாட்டு ஆற்றலை உடன் இசைவு ஆற்றல் (resonance

energy) என்று அழைக்கப்படுகிறது. இது எதிர்மதிப்பை (negative value) உடையது.

உடன் இசைவு ஒரு மூலக்கூறின் அமைப்பில் உள்ளதா என்பதைக் காண இரண்டு முறைகள் கையாளப்படுகின்றன: 1. மூலக்கூறின் தோற்றுவெப்பம் (heat of formation), 2. சேர்மத்திலுள்ள உட்கருக்களுக்கிடையிலுள்ள இடைத் தூரம். முதலாவது முறை சிறந்ததன்று; தவறுதலான முடிவைக் கொடுக்கவல்லது. ஏனெனில், இம்முறையில் பிணைப்புகளின் வெப்பத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டு தோற்றுவெப்பத்தில் வேறுபாடு கண்டுபிடிக்கப்படுகிறது. இரண்டாவது முறையால் மூலக்கூறுகளின் இடைத்தூரம் X-கதிர் உபகரணத்தினுலும் எலெக்ட்ரான் விளிம்பு விளை வாலும் சரியாகக் கணக்கிடப்பட்டுள்ளது. ஆகவே, இரண்டா வது முறையே சரியானது.

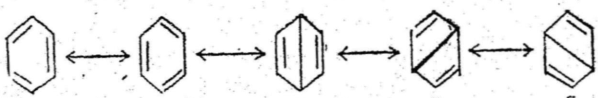
பென்சினில் உடன் இசைவு

எலெக்ட்ரான் விளிம்பு விளைவால் பார்த்ததில் பென்சினில் C—C இடைத்தூரம் 1·39A°. இது சாதாரண சேர்மத்திலுள்ள C—C பிணைப்பின் இடைத்தூரமான 1·54A°-க்கும் சாதாரண இரட்டைப் பிணைப்பான C=C-யில் கார்பன் கார்பன் இடைத் தூரமான 1·33A°-க்கும் இடையிலுள்ளது. இது உடன் இசைவின் உதவியால் விளக்கப்பட்டிருக்கிறது. கெகுலியின் வாய்பாடான A-யையும் தனியாகக் கொள்ளமுடியாது. B-யையும் கொள்ளமுடியாது. ஆனுல், இரண்டும் கலக்கப்பட்ட ஓர் உடன் இசைவு இனக்கலப்புதான் (resonance hybrid) அதன் உள்ளமைப்பைச் சரிவரக் காட்டமுடியும். இம்மாதிரி நிலையை இருமுனை அம்புக்குறியால் காட்டுவது வழக்கம். வேறொரு முறையாவது அறுகோணத்திற்குள் வட்டம் வரைந்து



காட்டுவதாகும். பென்சினிலுள்ள எல்லா C—C பிணைப்பு களும் ஒரே மாதிரியானவை. ஆறு கார்பன் அணுக்களும் ஆறு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் ஹெக்சகனின் (அறு கோணத்தின்) ஆறு மூலைகளில் இருக்கின்றன. இதன்படி ஐந்து செல்லத்தக்க உள்ளமைப்புகள் (canonical structure) இருக்கக்கூடும். A-யும் B-யும் கெகுலி அமைப்புகள். C, D, E டேவாரால் கொடுக்கப்பட்ட அமைப்புகளாகும். இவை

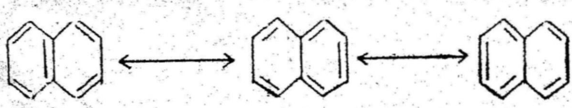
ஐந்து வாய்பாடுகளிலும் முக்கியமானவை A-யும் B-யும் ஆகும்; உடன்இசைவுக் கலப்பில் C, D, E அமைப்புகளின் முக்கியத்துவம் குறைவு. எந்தச் செல்லத்தக்க அமைப்பு



நிலையான அமைப்புக்குப் பெரிதும் முக்கியத்துவம் அளிப்பது என்பதை அமைப்பின் தோற்றத்திலிருந்து கூற முடியாது. சில அமைப்புகள் மூலக்கூறு சாதாரண நிலையிலிருக்கும்போது முக்கியத்துவம் வாய்ந்ததாக இராது. ஆனால், ஆற்றல்மிகுந்த தூண்டப்பட்ட (excited) மூலக்கூறின் நிலையில் முக்கியத்துவத்தைப் பெற்றுவிடும். ஆனால், உடன் இசைவு இனக்கலப்பு மூலக்கூறின் நிலைத்தன்மை (stability) அதன் செல்லத்தக்க எந்த அமைப்பாலும் குறிப்பிடமுடிந்த அளவுக்கும் அதிகமாகவேயிருக்கும். பென்சீனின் உடன் இசைவு ஆற்றல் 36 கி. காலரி என்று கணக்கிடப்பட்டிருக்கிறது.

நாஃப்தலீன் (Naphthalene)

நாஃப்தலீனும் ஓர் உடன் இசைவு இனக்கலப்புச் சேர்மமே. இதில் நாற்பத்திரண்டு செல்லத்தக்க உள் அமைப்புகள் உண்டு. இவைகளில் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள மூன்று அமைப்புகளே முக்கியத்துவமுடையவை. மற்ற அமைப்புகள் எல்லாம் சேர்மத்தின் நிலைத்தன்மைக்கு $\frac{1}{3}$ பங்கே காரணமாயுள.



கார்பன் டை-ஆக்சைடு

கார்பன் டை - ஆக்சைடு மூலக்கூறு அமைப்பின் உடன் இசைவுக்கு நல்ல எடுத்துக்காட்டாகும். வழக்கமாகப் பயன்படும் வாய்பாடான O = C = O என்பது கார்பன் டை - ஆக்சைடின் பௌதிக வேதிக் குணங்களை நன்கு பிரதிபலிக்கவில்லை. கார்பன் டை - ஆக்சைடில் C = O பிணைப்பின் சராசரி ஆற்றல் மோலுக்கு 191 கி.காலரியாகும். கீட்டோனிலும் ஆல்டிஹைடிலும் C = O பிணைப்பின்

ஆற்றல் மோலுக்கு 173 கி.காலரியாகும். கார்பன் டை-ஆக்சைடில் கார்பன் உட்கருவுக்கும், ஆக்சிஜன் உட்கருவுக்குமுள்ள இடைத்தூரம் $1{\cdot}15 \times 10^{-8}$ செ.மீ. மற்றைய —CO சேர்மங்களில் கார்பன் உட்கருவுக்கும், ஆக்சிஜன் உட்கருவுக்கும் இடைத்தூரம் $1{\cdot}22 \times 10^{-8}$ செ.மீ. ஆகும். பிணைப்பின் ஆற்றல் அதிகமாகவும் இடைத்தூரம் குறைவாகவும் இருப்பதால் கார்பன்டை-ஆக்சைடில் கார்பன்-ஆக்சிஜன் பிணைப்பு அதிக வலுவுள்ளது. மும்மைப் பிணைப்பை ஒத்த இடைத்தூரமும் உடையது என்பது தெரியவருகிறது. ஆகையால், கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள மூன்று அமைப்புகளைச் சார்ந்ததாய் இருக்கவேண்டும். இவ்வமைப்புகளிடையே உடன் இசைவு இருக்கிறது. இம் மூன்று அமைப்புகளுள்

$$^{-}O-C\equiv O^{+} \qquad O=C=O \qquad ^{+}O\equiv C-O^{-}$$

:Ö:C:::O: :Ö::C::Ö: :O:::C:Ö:

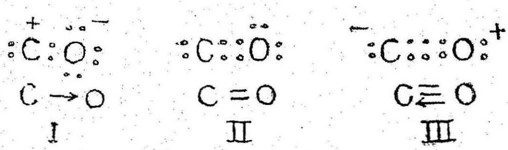
கார்பன் டை-ஆக்சைடிலுள்ள இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்களை வரிசைப்படுத்தலாம். இவைகளில் யாதொரு அமைப்பும் கார்பன் டை-ஆக்சைடின் பண்பை முழுவதும் எடுத்துரைக்க முடியாது. மூலக்கூறின் மொத்த அமைப்பில் இங்குள்ள ஒவ்வொரு அமைப்புக்கும் முக்கியப் பங்குண்டு. சாதாரண கார்பன் டை-ஆக்சைடின் மூலக்கூறு அமைப்பில் இரண்டு C=O பிணைப்புகள் உள. ஒவ்வொரு பிணைப்புக்கும் மற்றச் சேர்மங்களிலுள்ள C=O பிணைப்புகளைவிட அதிகப்படியாக ஆற்றல் (191—173=18) உண்டு. இரண்டு C=O பிணைப்புக்கும் கார்பன் டை-ஆக்சைடில் அதிக ஆற்றல் $=2 \times 18=36$ கி.காலரி/மோல் ஆகும். இந்த 36 கி.காலரி/மோல் ஆற்றலே கார்பன் டை-ஆக்சைடின் உடன் இசைவு ஆற்றல் ஆகும்.

கார்பன் மானாக்சைடு

கார்பன் மானாக்சைடு அதனுடைய ஐசாஸ்டியர் நைட்ரஜனை ஒத்த பௌதிகக் குணமுடையது. சில பண்புகளில் நைட்ரோசைல் $(NO)^{+}$ தொகுதியை ஒத்ததாகவும் உள்ளது. (உலோக நைட்ரோசைல் கார்பனைல்கள் சேர்மங்களில் கார்போனைல் தொகுதியை நைட்ரோசைல் தொகுதி இடமாற்றம் செய்கிறது.) இதனால் கார்பனுக்கும் ஆக்ஸிஜனுக்கும்

நடுவில் மும்மைப் பிணைப்பு இருக்கலாமென லாங்மூர் என்ற விஞ்ஞானி ஊகித்தார்.

: N : : : O : $^{+}$ நைட்ரோசைல் தொகுதி கார்பனுக்கும் ஆக்ஸிஜனுக்குமிடையில் ஒற்றைப் பிணைப்பு இருப்பின் அதன் இடைத்தூரம் 1.13 A°. இரட்டைப்பிணைப்பு இருந்தால் அதன் இடைத்தூரம் 1.22 A° ஆகும். மும்மைப் பிணைப்பு இருந்தால் அதன் இடைத்தூரம் 1.13 A° ஆகும். கார்பன் மாணுக்சைடின் CO இடைத் தூரத்தை அளந்து பார்த்ததில் அது 1.13×10^{-8} செ.மீ. ஆக ($1A° = 10^{-8}$ செ.மீ) இருப்பது தெரிய வந்தது. ஆகையால், நிலையான அமைப்பு கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள பிணைப்புகளுள் கடைசிப் பிணைப்பைப் பெரும்பாலும் சார்ந்ததாக இருக்கலாம்.

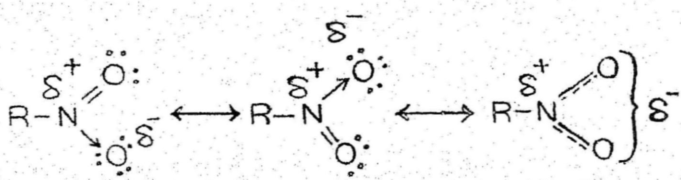


கார்பன் மாணுக்சைடின் இருமுனைத் திருப்புதிறன் 0.1*d* என்று கணக்கிடப்பட்டுள்ளது. இது மிகக்குறைவு; மூலக்கூறின் சீர்மையைக் காட்டுகிறது. இதிலிருந்து அமைப்பு I, II-ம் அமைப்பு III-ம் ஒன்றையொன்று சரிக்கட்டிக் கொள்கின்றன என்பது தெளிவாகிறது. கார்பன் மாணுக்சைடின் உடன் இசைவு ஆற்றல் சுமார் 82 கி.காலரி என்றும் கணக்கிடப்பட்டுள்ளது. இக்காரணங்களால் கார்பன் மாணுக்ஸைடு ஓர் உடன் இசைவு இனக்கலப்புச் சேர்மம் என்று உறுதிப் படுத்தப்பட்டுள்ளது. அமைப்பு ஒவ்வொன்றின் பங்கு, அலைச் சார்பில் (wave function) மிகக் குறைவாகத் தெரிகிறது.

நைட்ரோ தொகுதி

செல்லத்தக்க உள்ளமைப்புகள் (Canonical structure) இரண்டின் உடன் இசைவு இனக்கலப்பே நைட்ரோ தொகுதியின் எலக்ட்ரான் அமைப்பாகும்.

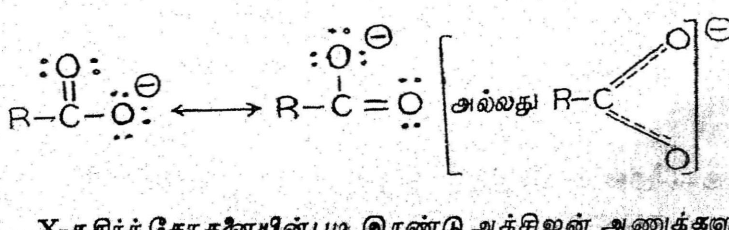
நைட்ரோ தொகுதியின் எலக்ட்ரான் விளிம்பு விளைவின்படி ஒரே மாதிரியான நைட்ரஜன் - ஆக்ஸிஜன் பிணைப்புதான் நைட்ரோ தொகுதியிலிருக்கிறது என்று தெரிய வருகிறது.



இதன் நீளம் 1.21 A°. ஆகையால், இருவித நைட்ரஜன் - ஆக்ஸிஜன் பிணைப்புகள் இல்லையெனத் தெளிவாகிறது. நைட்ரோ தொகுதி பென்சீன் வளையத்திலிருந்து எலக்ட்ரானை ஈர்க்க வல்லது. ஆகையால், மெடா இடத்தில் புதுப் பதிலீடுகளை வரச் செய்ய வல்லது. நைட்ரோ தொகுதிக்கு இருமுனைத் திருப்பு திறன் அதிகம். இதனால் நைட்ரோ மீதேன் போன்ற சேர்மங்களின் கொதிநிலை எதிர்பார்ப்பதைவிட அதிகமானது. நைட்ரோ தொகுதியின் இருமுனைத் திருப்புதிறன் சிர்மையுள்ளதாகவும் ஒரே திக்கில் இருப்பதாலும் —NO_2 தொகுதியின் அமைப்பில் இரு ஆக்சிஜன் அணுக்களும் ஒரே மாதிரியானவை என்று கருதுதல் வேண்டும். இது அதன் உடன் இசைவுத் தன்மைக்கு ஒரு சான்று.

கார்பாக்சில் தொகுதி

—COOH தொகுதியில் இரண்டு ஆக்சிஜன் அணுவும் ஒரே மாதிரி இணைப்பால் கார்பனுடன் சேர்ந்திருக்கிறது என்று ஹாண்ட்ஸ்ச் என்ற விஞ்ஞானி உரைத்தார். இதையே உடன் இசைவு அமைப்பும் உறுதிப்படுத்துகிறது. RCOOH என்ற அமிலத்தில் கார்பாக்சிலேட் அயனியை மாத்திரம் எடுத்துக் கொள்வோம்.

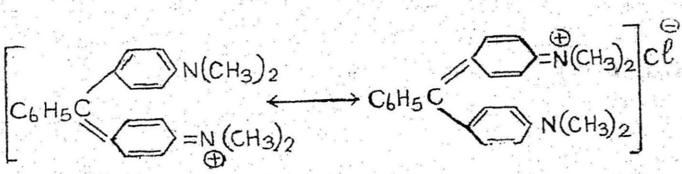


X-கதிர்ச் சோதனையின்படி இரண்டு ஆக்சிஜன் அணுக்களும் கார்பனிலிருந்து ஒரே தூரத்திலிருக்கின்றன (1·3A°). C—O

பிணைப்பின் இடைத்தூரம் 1·43A°. C=O பிணைப்பின் இடைத் தூரம் 1·28A° ஆகும். ஆகையால், கார்பாக்சிலேட் அயனியில் கார்பன்-ஆக்சிஜன் தூரம் ஒற்றைப்பிணைப்பின் தூரத்திற்கும் இரட்டைப் பிணைப்பின் தூரத்திற்கும் இடையிலுள்ளது. இது உடன் இசைவைக் காட்டுகிறது. அங்கக அமிலங்களின் அயனி ஹைட்ரஜனை விட்டுவிட்ட பிறகு உடன் இசைவு கொண்டு நிலைத் தன்மையைப் பெறுவதால் அவ்வமிலங்கள் சுலபமாக அயனியாகின்றன.

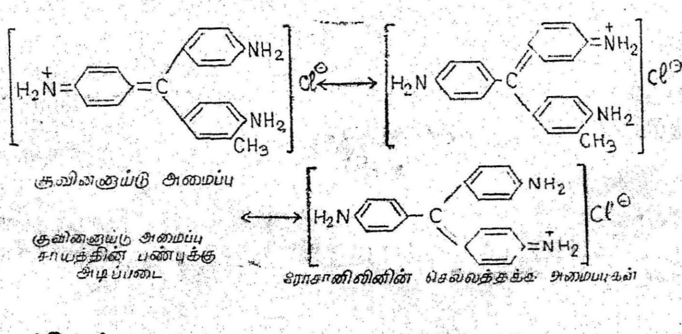
டிரைபீனைல் மீதேன் சாயம்

(i) மாலகைட் பச்சை (Malachite green) என்பது ஒரு டைஅமினோ டிரைபீனைல் மீதேன் சாயம். சாயத்தைக் காரக்



கரைசலுடன் வினைபுரியச் செய்தால் உடன் இசைவு மறைந்து விடுகிறது.

(ii) ரோசானிலீன் என்பது ஒரு டிரைஅமினோ டிரைபீனைல் மீதேன் சாயமாகும். இதன் உள்ளமைப்பைக் கீழ்க் கண்டவாறு எழுதலாம். இம் மூன்று அமைப்புகளின் உடன் இசைவின் கலப்பே அதன் நிலையான உள்ளமைப்பு.

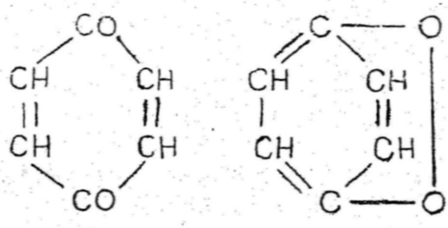


ரோசானிலினின் செல்லத்தக்க அமைப்புகள்

***p*-குவினோன்**

p-டை ஹைட்ராக்சி பென்சீனை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் குவினோன் ($C_6H_4O_2$) உண்டாகிறது. குவினோனை ஆக்சிஜன்

ஒடுக்கம் செய்தால் திரும்பவும் p-டை ஹைட்ராக்சி பென்சீனைப் $C_6H_4(OH)_2$ பெறலாம். பாஸ்பரஸ் பென்டா குளோரைடு அத்துடன் வினைபுரிந்து p டை குளோரோ பென்சீனைத் தருகிறது. இதிலிருந்து அது பாரா சேர்மம் எனத் தெரிகிறது. (a) அது ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் வினைபுரிந்து மானோ ஆக்சைமை யும் டை ஆக்சைமையும் கொடுக்கிறது. (b) குளோரஃபார்ம் கரைசலில் புரோமினுடன் சேர்ந்து (சூரிய ஒளி இல்லாமலிருக்கும்போது) டை புரோமைடையும், டெட்ரா புரோமைடையும் கொடுக்கிறது. இதனால் இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புகள் இருக்கின்றன எனத் தெரியவருகிறது. (c) சில்வர் ஆக்சைடால் ஆக்சிஜனை ஏற்றுச் சிதைவுபட்டு மலேயிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. இம்மூன்று சோதனையிலிருந்து அது குவினனாய்டு அமைப்பைப் (I) பெற்றது எனத் தெரிகிறது. அது ஓர் ஆக்சிஜன் ஏற்றியாகப் பயன்படுவதால் இரண்டாவது அமைப்பாகவுமிருக்கலாம் எனவும் தெரிகிறது. ஆனால், பாரகர் சோதனையில் I அமைப்பே சரியென உறுதி செய்யப்பட்டது.



I II

வினாக்கள்

1. இணைதிறனின் தன்மைகளைப் பற்றிய நவீன முன்னேற்றத்தை விவரி.

2. சமவலுப் பிணைப்பு, மின்வலுப்பிணைப்பு, ஆயப்பிணைப்பு இவைகளைப் பற்றி உனக்குத் தெரிந்த வரையில் எழுது. மின்வலுப் பிணைப்புச் சேர்மங்களுக்கும் சமவலுப் பிணைப்புச் சேர்மங்களுக்கு முள்ள வேறுபாட்டினை விளக்கு.

3. ஹைட்ரஜன் குளோரைடின் பண்பினையும், பெரிலியம் குளோரைடின் பண்பினையும் இணைதிறனின் எலெக்ட்ரான் கொள்கையின் அடிப்படையில் விரிவாக எழுது.

4. ஆயச் சமவலுப் பிணைப்புச் சேர்மங்கள் எப்போது உண்டாகின்றன? சல்ஃபூரிக் அமிலத்திலும் பாஸ்ஃபாரிக் அமிலத்திலும் உள்ள பிணைப்பின் பண்பை விளக்கு.

5. குறிப்பு எழுது:

(a) ஓனியம் சேர்மங்கள், (b) பஜான் விதி, (c) வர்னரின் ஆயச் சமவலுப் பிணைப்புச் சேர்மங்கள்.

6. ஹைட்ரஜன் பிணைப்பை விவரி. ஹைட்ரஜன் பிணைப்புத் தோன்ற ஏதுவாக உள்ளவை யாவை? இப் பிணைப்பின் அடிப்படையில் இணைப்புச் சேர்மங்கள் தோன்றுவதை விவரி.

7. சிறு குறிப்பு எழுதுக:

(a) மூலக்கூறு இணைப்பு, (b) கொடுகிணைச் சேர்மங்கள், (c) உலோகப் பிணைப்பு.

8. மாறுபடும் இணைதிறன் என்றால் என்ன? காப்பர், இரும்பு, நிக்கல், மாங்கனீஸ் இவைகளின் மாறுபடும் இணைதிறனை விளக்கு.

9. இனக்கலப்பு (hybrid) ஆர்பிட்டல் என்றால் என்ன? அங்ககச் சேர்மத்தின் இரட்டைப் பிணைப்பிலும் மும்மைப் பிணைப்பிலும் இணைபிணைப்பிலும் இது எவ்வாறு பிரதிபலிக்கிறது?

10. உடனிசைவுக் (resonance) கொள்கையை விவரி. உடன் இசைவு அடிப்படையில் கீழ்க்கண்டவைகளின் அமைப்பை விளக்கு. (a) பென்சீன் (b) கார்பன் டை-ஆக்ஸைடு (c) நைட்ரோ தொகுதி (d) கார்பாக்சிலேட் அயனி (e) டிரைபீனல் மீதேன் சாயங்கள்.

17. திடநிலை - படிக அமைப்பு

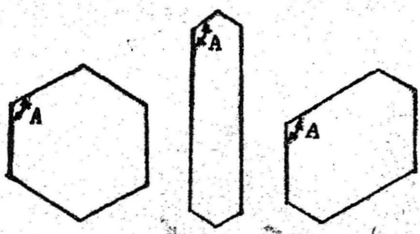
(Solid State – Crystal Structure)

படிகம்

திடநிலையென்பது நிலையான உருவமுடையது. உருவத்தில் மாற்றமேற்படுத்துவது கடினம். வெப்ப அழுத்த நிலைகளுக்கு உட்படுத்துவதால் கன அளவு மிகச்சிறிதே மாற்றமடைகிறது. திடநிலைப் பொருள்கள் பெரும்பாலும் படிக உருவிலேயே இருக்கின்றன. பொருளின் அணுக்களும் மூலக்கூறுகளும் சீரான அமைப்பைப் பெற்றிருப்பின் வெளித்தோற்றமானது படிக உருவமாகவே தோற்றமளிக்கும். உள்ளமைப்பு சீரற்றதாக இருந்தாலோ அல்லது சீரான அமைப்பை முற்றிலும் பெறாமலிருந்தாலோ பொருளின் வெளித்தோற்றம் படிக உருவமற்றதாகவே (amorphous) அமையும். உதாரணம்: கண்ணாடி, பிட்ச் (pitch) முதலியவை. படிக அமைப்புள்ள திடப்பொருள்கள் குறிப்பிட்ட உருகுநிலையில் திடீரென உருகும் பண்பையுடையது. படிக உருவமற்ற பொருள்கள் அவ்வாறு உருகுவதில்லை.

படிகங்களிலே கனசதுர உருவமுடையவைகளும், படிக உருவமற்ற பொருள்களும் பொருளின் திடநிலையில் எல்லாத் திக்குகளிலும் ஒரே பண்புடையவையாக இருக்கும். இவைகளை ஐசோடிராபிக் (Isotropic) என்று கூறுவது வழக்கம். கனசதுர உருவமில்லாத மற்றப் படிக உருவமுள்ள திடப்பொருள்களின் பண்புகள் படிகத்தின் ஆயத்திற்குத் (Co-ordinate) தக்கவாறு மாறும். இவைகளை அனிசோடிராபிக் (Anisotropic) படிகங்கள் என்று கூறுவது வழக்கம். அனிசோடிராபிக் படிகத்தின் வழியே ஒளிக்கதிர் செல்லும்போது இரண்டு பிரிவுகளாகப்

பிரிந்து ஒவ்வொரு பிரிவும் வெவ்வேறு வழியைப் பின்பற்றுகின்றன. மேலும், இந்த இரண்டு பிரிவுகளின் திசைவேகங்கள் வெவ்வேறானவை. இதை இரட்டை ஒளிவிலகல் என அழைப்பது வழக்கம். கால்சியம் கார்பனேட்டான ஐஸ்லண்டு ஸ்பார் **(Iceland spar)** என்ற படிகம் இந்தப் பண்பையுடையதால் அதை நைக்கல் பட்டகத்தில் **(Nicol prism)** பயன்படுத்தித் தள விளைவுள்ள ஒளியைப் (polarised light) பெறுகிறார்கள். படிகங்களின் வெளி உருவமானது படிகமாக்கும்போது பின்பற்றும் நிபந்தனைக்குத் தகுந்தவாறு மாறினாலும், படிகமுகங்களின் இடையேயுள்ள கோணங்கள் மாறுவதில்லை. ஆகையால், படிகப் பண்பை அறியப் படிகக் கோணங்கள் முக்கியமானவை. இதே படிகங்களை ஆராய்வதற்கு உகந்த கருவிகளில் முக்கியமானதும் ஆகும். படிகவியலில் (Crystallography) இக்கோணங்களை அளந்தறியப் பயன்படும் உபகரணத்திற்குக் கோணமானி (Goniometer) எனப் பெயர்.

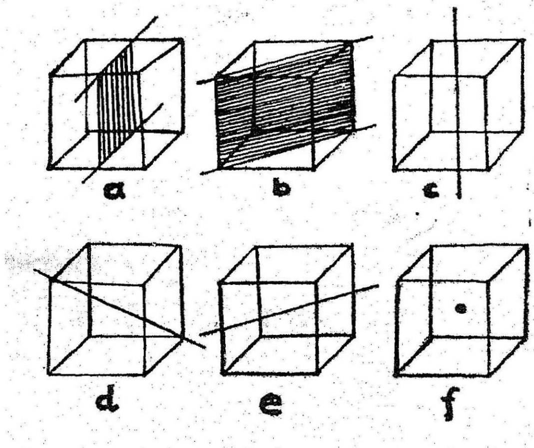


படம் 17-1

கோணத்திற்கு அடுத்த முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது சீர்மை **(symmetry)** ஆகும். முக்கியமாக, மூன்று சீர்மைப் பண்புகளைச் சீர்மைத்தளம் **(plane of symmetry)**, சீர்மை அச்சு **(axis of symmetry)**, சீர்மை மையம் **(centre of symmetry)** எடுத்துக் கொண்டு படிகங்களை ஆய்வது வழக்கம். மானசீகமான தளம் ஒன்று படிகத்தை இரண்டாகப் பிரித்து அப்படிப் பிரிக்கப்பட்ட ஒரு பிரிவு, மற்றப் பிரிவின் ஆடிப் பிம்பமாக இருப்பின் அத் தளத்தைச் சீர்மைத்தளம் என்று கூறுவது வழக்கம். சீர்மை அச்சு என்பது ஒரு கோடு. அந்தக் கோட்டை நிலையாக வைத்துப் படிகத்தைச் சுற்றினால் ஒரு முழுச்சுற்றுக்குள் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட தடவைகள் அதே உருவத்தைப் பெற்றால் அந்தக்

கோட்டுக்குச் சீர்மை அச்சு எனப் பெயர். 180° கோணம் சுற்றிய பிறகு அதே உருவம் வந்தால் அதை இரட்டைச் (diad) சீர்மை அச்சு என்றும், ஒவ்வொரு 120° கோணத்திற்கும் ஒரு தடவை உருவம் திருப்பப்பட்டால் அந்த அச்சுக்கு மும்மைச் (triad) சீர்மை அச்சு என்றும், 90° கோணத்துக்கு ஒரு தடவை உருவம் திரும்பினால் நாற்சீர்மை அச்சு (tetroid axis) என்றும் கூறுதல் மரபு. படிக மையம் என்பது படிகத்துக்குள் உள்ள ஒரே மையமான புள்ளியாகும். ஒவ்வொரு படிகத்திற்கும் ஒரு மையமுள்ளது. இது ஒரு புள்ளி. இப்புள்ளியின் வழியாகச் செல்லும் எந்த ஒரு கோடும் படிகத்தின் மேற்பரப்பை இரு திக்கிலிருந்தும் சமதூரத்தில் ஊடுருவும்.

படிகத்தின் உருவத்திற்குத் தகுந்த மாதிரி அதன் மொத்தச் சீர்மை உருவங்களின் (elements of symmetry) எண்ணிக்கை மாறுகிறது. சோடியம் குளோரைடு ஒரு கனசதுர வடிவப் பட்டகம் (cubic crystal). இதற்கு இருபத்து மூன்று சீர்மை உருவங்களுண்டு. அவை கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.



படம் 17-2

(a)-ல் இருப்பது ஒரு சதுரச் சீர்மைத் தளம். இம்மாதிரி மூன்று சீர்மைத் தளங்களை வரையலாம். (b)-ல் இருப்பது ஒரு மூலைவிட்டச் சீர்மைத்தளம். இம்மாதிரி ஆறு மூலைவிட்டச்

சீர்மைத் தளங்களைக் கொடுக்கப்பட்ட கனசதுரத்தின் வழியாக வரையலாம். (c)-லிருப்பது ஒரு நான்கு சீர்மைகளைக் கொடுக்கும் ஒரு சீர்மை அச்சு. இம்மாதிரி மூன்று அச்சுகள் உண்டு. (d) எதிர் மூலைகள் வழியாகச் செல்லும் மும்மைச் சீர்மையுள்ள அச்சு. இம்மாதிரி நான்கு அச்சுகள் வரையலாம். (e)-லிருப்பது எதிர் ஓரங்கள் வழியாகச் செல்லும் ஓர் இரட்டைச் சீர்மை அச்சு. இம்மாதிரி ஆறு அச்சுகள் வரையலாம். (f)-லிருப்பது படிக மையம். இதுவே சீர்மை மையமாகும். ஆக, மேலே கொடுக்கப்பட்டவைகளின் மொத்த எண்ணிக்கை 23 சீர்மை உருவங்களாகும். இந்த 23 சீர்மை உருவங்களும் சோடியம் குளோரைடு போன்ற கனசதுரப் படிகத்திற்கு உண்டென்பதை இவ்வாறு நிரூபிக்கலாம்.

புறவெளிக் கூட்டு அமைப்பு (Space lattice)

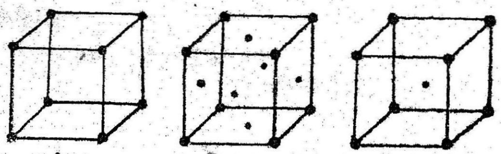
இவ்வமைப்பு, படிக அமைப்புகளை அறிந்து கொள்ளப் பயன்படும் முக்கியமான ஏதுக்களில் ஒன்று. சோடியம் குளோரைடு படிகத்தின் அமைப்பை உதாரணமாக ஆராயலாம். இதில் சோடியம் அயனிகளும் குளோரின் அயனிகளும் உள்ளன. சோடியம் அயனிகளைப் புள்ளியின் வாயிலாகக் குறித்தால் சோடியம் அயனிகள் யாவும் சீர்மையான மும்மைப் பரிமாண (three dimensional) முறையில் அமைந்திருப்பதைக் காணலாம். இம் மாதிரியாகக் குளோரினை மாத்திரம் எடுத்துக் கொண்டால் அவை யாவும் சீர்மையான மும்மைப் பரிமாண முறையிலேயே அமைந்திருக்கின்றன. ஆகையால், சோடியம் குளோரைடு படிகத்தினுள் சீர்மையான மும்மைப் பரிமாண சோடிய புறவெளிக் கூட்டு அமைப்பு ஒன்றும், சீர்மையான மும்மைப் பரிமாண குளோரின் புறவெளிக்கூட்டு அமைப்பு ஒன்றும் இருக்கின்றன. சோடியம் குளோரைடில் இந்த இரு கூட்டு அமைப்புகளும் ஒன்றுக்கொன்று ஊடுருவி (interpenetrate) இருக்கின்றன. ஊடுருவப்பட்ட இரண்டும் சேர்ந்த புறவெளிக்கூட்டு அமைப்பு, சோடியம் குளோரைடு புறவெளிக்கூட்டு அமைப்பு என்று அழைக்கப்படுகிறது. சோடியம் புறவெளிக்கூட்டு அமைப்பும், குளோரின் புறவெளிக் கூட்டு அமைப்பும் ஒரே மாதிரியானது. எல்லாச் சேர்மங்களிலும் இம்மாதிரி இருக்கவேண்டுமென்பதில்லை. கால்சியம் ஃபுளூரைடு படிகத்தை எடுத்துக் கொண்டால், கால்சியத்தின் புறவெளிக் கூட்டு அமைப்பு ஃபுளூரினின் புறவெளிக்கூட்டு அமைப்பினும் வேறுபட்டது. இது எம்மாதிரி இருப்பினும், கூட்டு அமைப்பின்

(lattice) முக்கியமான அம்சம் என்னவென்றால் அதன் ஒவ்வொரு புள்ளியும் அப் புள்ளியைச் சுற்றியுள்ள மற்றப் புள்ளிகளின் அமைப்பை ஒரே மாதிரியாகவே கொண்டவை யாகும். உதாரணமாக, பேரியம் சல்பேட் படிகத்தை எடுத்துக் கொண்டால் பேரியம் அணுப்புள்ளி எங்கு இருந்தாலும் அதைச் சுற்றி அதே மாதிரியான அமைப்பில் அதே எண்ணிக் கையுள்ள சல்பரும் ஆக்சிஜனும் மற்றப் பேரியம் அணுக்களும் இருக்கின்றன. இம் மாதிரி அமைக்கப்பட்ட அலகு ஒன்றுக்கு அலகு கூடு (unit cell) எனப்பெயர். இம் மாதிரி அலகு கூடுகளின் அமைப்பை யொட்டியே புறவெளிக் கூட்டின் அமைப்பு உருவாகிறது. அலகுகூட்டைப் பலதடவை பெருக்கினால் புறவெளிக் கூடு கிடைக்கப் பெறுகிறது.

இம்மாதிரி புறவெளிக் கூட்டு அமைப்புப் பதினான்கு மாதிரி களிலே அமையலாம். இவைகளின் பொதுப்பெயர் 'பிராவே கூட்டு அமைப்பு'களாகும் (Bravais lattices). உதாரணமாக, கனசதுரப் படிகங்கள் மூன்று மாதிரிகளில் இருக்கின்றன.

அவையாவன :

(a) எளிய கனசதுரம் (b) முகப்பு மைய கனசதுரம் (face centred cube) (c) பொருள் மைய கனசதுரம் (body centred cube). இம் மூன்று அமைப்புகளில் ஏதாவது ஒன்றிலாவது, ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட கனசதுர அமைப்பு களிலாவது கொடுக்கப்பட்ட கனசதுரப் படிகம் அமையலாம்.



படம் 17-3

இம் மூன்றும் பிராவே கூட்டு அமைப்புகளே. ஒவ்வொன்றின் அலகுகூடும் கீழே தரப்பட்டுள்ளன. எளிய கனசதுர

அமைப்பில் அலகு கனசதுரத்தின் மூலைகளில் புள்ளிகளிருக்கின்றன (மொத்தம் எட்டு). முகப்பு மைய கனசதுரத்தில் மூலைகளிலுள்ள எட்டுப் புள்ளிகளுடன் ஒவ்வொரு முகப்பு மத்தியிலும் ஒரு புள்ளியாகச் சேர்த்து மொத்தம் பதினன்கு புள்ளிகளிருக்கின்றன. பொருள் மைய கனசதுரத்தில் எட்டு மூலைகளில் எட்டுப் புள்ளிகளுடன் பொருள் மையத்தில் ஒன்றும் சேர்த்து மொத்தம் ஒன்பது புள்ளிகள் உள்ளன.

படிக முறைகள் (Crystal systems)

பதினன்கு பிராவே கூட்டு அமைப்புகளுடன் முப்பத்திரண்டு புள்ளித் தொகுதிகளும் (point groups) உண்டு. இவையிரண்டும் சேர்ந்து 230 வேறுபட்ட அமைப்புகளைத் தருகின்றன. ஆனல், இவை யாவற்றையும் அட்டவணை 17-1-ல் உள்ளபடி ஏழு படிக முறைகளாகப் பிரிக்கலாம். அட்டவணையிலுள்ள இரண்டாவது தொகுதியில் குறைந்த அளவுச் சீர்மைகள் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இதைவிட அதிகமாகவும் இருக்கலாம். α, β, γ என்ற கோணங்கள், அலகு கூட்டைக் காட்டப் பயன்படும் மூன்று ஆயங்களிடையேயுள்ள கோணங்களாகும். a, b, c இவை மூன்றும் ஆயங்களின் சந்திப்பிலிருந்து அலகுகூட்டின் ஒவ்வொரு முகப்பிற்குமுள்ள இடைதூரங்கள். படிக முறையை நிர்ணயிக்கச் சீர்மைத் தன்மையே முக்கியமாகக் கருதப்படுகிறது. அலகுகூட்டின் பண்பை, சீர்மைத் தன்மைக்கு இரண்டாவது முக்கியத்தன்மை வாய்ந்ததாகத்தான் எடுத்துக்கொள்கிருர்கள்.

மில்லர் குறிகாட்டிகளும் (Miller Indices) கூட்டு அமைப்புத் தளங்களும் (Lattice Planes)

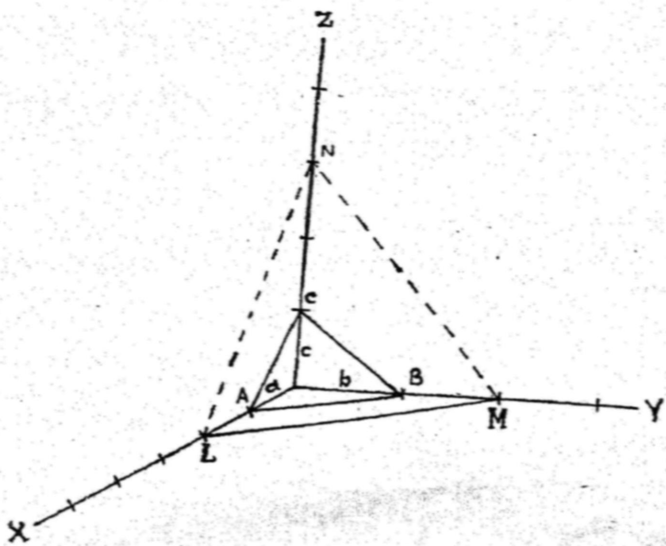
புறவெளிக்கூட்டு அமைப்பிலுள்ள புள்ளிகளைப் பல வழிகளிலே அமைக்கலாம். இணையாக (parallel) அமைத்து ஒரே போக்கான (equidistance) தளங்களிலிருக்கும்படி செய்யலாம். இவைகளைக் கூட்டு அமைப்புத் தளங்கள் என்பர். முழுப்படிகத்தின் முகப்புக்கு (face) இந்தத் தளங்கள் இணையாக (parallel) இருக்கும். அடிக்கடி தென்படும் முகப்புகள் யாவும் அதிகப் புள்ளிகளையுடைய தளங்களாகும். X-கதிர் முறைகளைப் பயன்படுத்தித் தற்போது படிகத்தின் அமைப்பு சரிவர உணரப்

அட்டவணை 17 - 1 படிகத் தொகுதிகளின் இயல்புகள்

படிகமுறை	குறைந்த பட்ச சீர்மை	அலகு படிக அளவைகள்	மாதிரிகள்
கனசதுரம் (Cubic or isometric)	ஒரு மும்மைச் சீர்மை அச்சுக்கு மேற்பட்டது	$\alpha=\beta=\gamma=90°$ $a=b=c$	NaCl, CaF_2, ZnS, வைரம்
நாற்கோணப் படிகம் (Tetrogonal)	ஒரு நாற் சீர்மை அச்சு	$\alpha=\beta=\gamma=90°$ $a=b\neq c$	SnO_2, TiO_2, $PbWO_4$ Sn(வெள்ளை)
சாய்சதுரம் (Orthorhombic or Rhombic)	ஓர் இரட்டைச் சீர்மை அச்சுக்கு மேற்பட்டது	$\alpha=\beta=\gamma=90°$ $a\neq b\neq c$	KNO_3, K_2SO_4, $BaSO_4$ S(ராம்பிக்)
ஒரு சரிவு அச்சு (Monoclinic)	ஓர் இரட்டைச் சீர்மை அச்சு	$\alpha=\gamma=90°$; $\beta\neq 90°$ $a\neq b\neq c$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ S (மானோ கிளினிக்)
முச்சரிவு (Triclinic)	சீர்மையற்றது	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$ $a\neq b\neq c$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $K_2Cr_2O_7$
அறுபட்டைப் படிகம் (Hexagonal)	ஓர் அறு சீர்மை அச்சு	$\alpha=\beta=90°$; $\gamma=120°$ $a=b\neq c$	SiO_2, HgS Mg, Zn
ராம்போ ஹெட்ரல் (Rhombohedral or Trigonal)	ஒரு மும்மைச் சீர்மை அச்சு	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90°$ $a=b=c$	$CaCO_3$ (கால்சைட்) $NaNO_3$

படுகிறது. X-கதிர் முறையைப் பயன்படுத்துவதற்கு முன்னுல் புற முகப்புகளுக்கிடையேயுள்ள கோணங்களை அளந்து படிக அமைப்பு முறைகளைக் கண்டறிந்தனர்.

கூட்டு அமைப்புத் தளங்களை மில்லர் குறிகாட்டிகளால் குறிப்பது வழக்கம். டபிள்யூ. எச். மில்லர் என்பவர் இம் முறையை 1839-ல் முதன்முதலில் விளக்கினுர். படத்தில் காட்டியுள்ளபடி *OX, OY, OZ* இவை மூன்றும் ஒன்றுக்



படம் 17-4

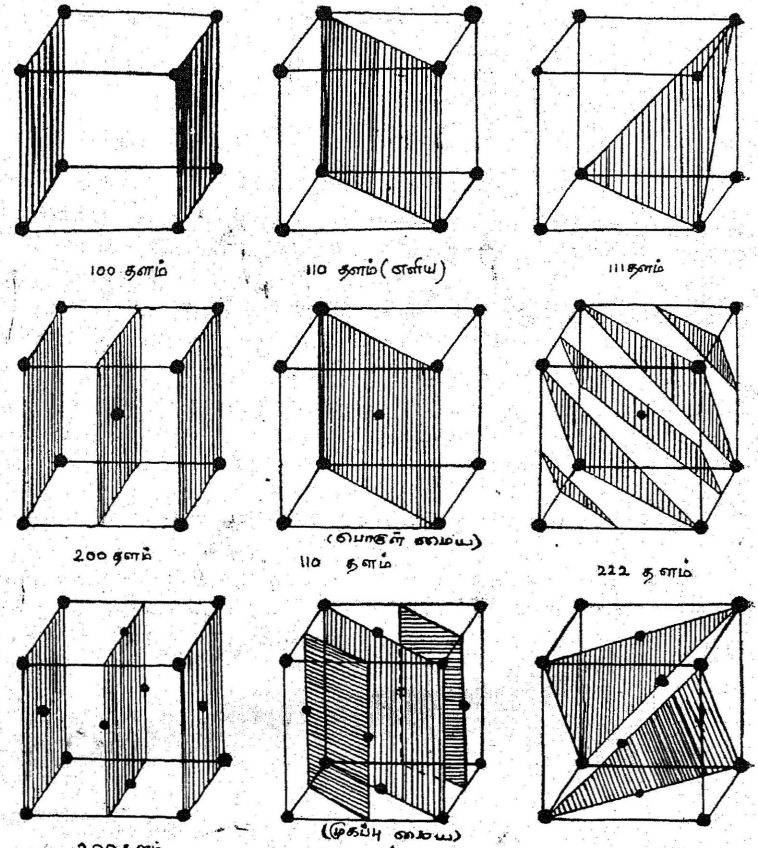
கொன்று 90° -லிருக்கும் ஆயங்களாகும். *a, b, c* என்பவை அலகுகூட்டின் முகப்புகள். இம் மூன்று ஆயங்களையும் தொடும்போது தொடும் புள்ளிக்கும் ஆயங்களின் சந்திப்புக்கும் உள்ள இடைதூரமாகும். *A B C* என்பதை அலகு தளம் (unit plane) என்று வைத்துக்கொண்டால் *a, b, c* என்பவை அலகு இடை தூரங்கள் (unit intercepts) ஆகும்.

படத்தில் காட்டியபடி மற்ருெரு கூட்டு அமைப்புத் தளமான *LMN*ஐ எடுத்துக்கொள்வோம். இப்போது *OL, ,OM ON* முதலியவை இடைதூரங்களாகும்.

$\frac{a}{OL} : \frac{b}{OM} : \frac{c}{ON} = \frac{1}{2} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}$ ஆகும். இந்தப் பின்னங்களைப் பொது எண் ஆறால் பெருக்கினால் 3: 3: 2 என்ற விகிதம் கிடைக்கிறது. இந்த விகிதத்திற்கு மில்லர் குறிகாட்டிகள் எனப் பெயர். இதை $h\ k\ l$ மதிப்புகள் என்றும் கூறுவதுண்டு. LMN தளமானது (332) தளம் என்று குறிப்பிடப்படுகிறது. இதிலிருந்து மில்லர் குறியீடுகள் என்பவை கொடுக்கப்பட்ட கூட்டு அமைப்புத் தளத்தின் ஆய இடைதூரத்திற்கு எதிர் விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கிறது எனக் கொள்ளலாம். ABC தளத்தின் மில்லர் குறியீடுகள் (111) ஆகும். கொடுக்கப்பட்ட தளம் இரண்டு ஆயங்களைத் தொடுகிறது. ஆனால், மூன்றாவது ஆயத்திற்கு இணையாக (parallel) இருக்கிறது என்றால், மூன்றாவது ஆயத்திற்குச் சம்பந்தப்பட்ட மில்லர் குறியீடு பூஜ்யமாகும். ஏனெனில், அதன் இடைதூரம் ஒரு முடிவிலி ∞. $\frac{1}{\infty} =$ பூஜ்யம். கொடுக்கப்பட்ட தளம் X, Y ஆயங்களை a, b என்ற இடத்தில் சந்தித்து Z ஆயத்திற்கு இணையாக இருந்தால் அத்தளத்தின் மில்லர் குறியீடு (110) ஆகும். மற்றொரு தளத்தின் முகப்பு X ஆயத்தை a-ல் சந்தித்து மற்றபடி Y, Z ஆயங்கள் இரண்டிற்கும் இணையாக இருப்பின் அதன் மில்லர் குறியீடுகள் (100) ஆகும்.

கனசதுரக் கூட்டு அமைப்பின் முக்கியத் தளங்கள் படம் 17-5ல் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன. முதல் வரிசையில் எளிய கன சதுரத்தின் 100 தளங்கள், 110 தளங்கள், 111 தளங்கள் இவை மூன்றும் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. இரண்டாம் வரிசையிலிருப்பது பொருள் மைய கனசதுரத்திலுள்ள முக்கியத் தளங்களைக் காட்டுகின்றன. மூன்றாவது வரிசையில் முகப்பு மைய கனசதுரத்தின் முக்கியத் தளங்கள் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. பொருள் மைய கனசதுரத்திலும் முகப்பு மைய கனசதுரத்திலும் நடுவில் 100 தளத்திற்கு இணையாக ஒரு தளம் இருக்கக் காண்கிறோம். இதை 200 தளம் என்று குறிப்பது பொருந்தும். மற்றத் தளங்களும் படத்தில் கொடுக்கப் பட்டிருக்

கின்றன. அவைகளின் மில்லர் குறியீடுகள் ஒவ்வொன்றின் கீழேயும் கொடுக்கப் பட்டுள்ளன.



படம் 17-5

X-கதிரும் படிக அமைப்பும்

X-கதிரின் விளிம்பு விளைவு

படிகத்தின் உள்ளமைப்பை ஆராய X-கதிர்கள் மிகவும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. X-கதிரின் அலை நீளம் 10^{-8} செ.மீ.

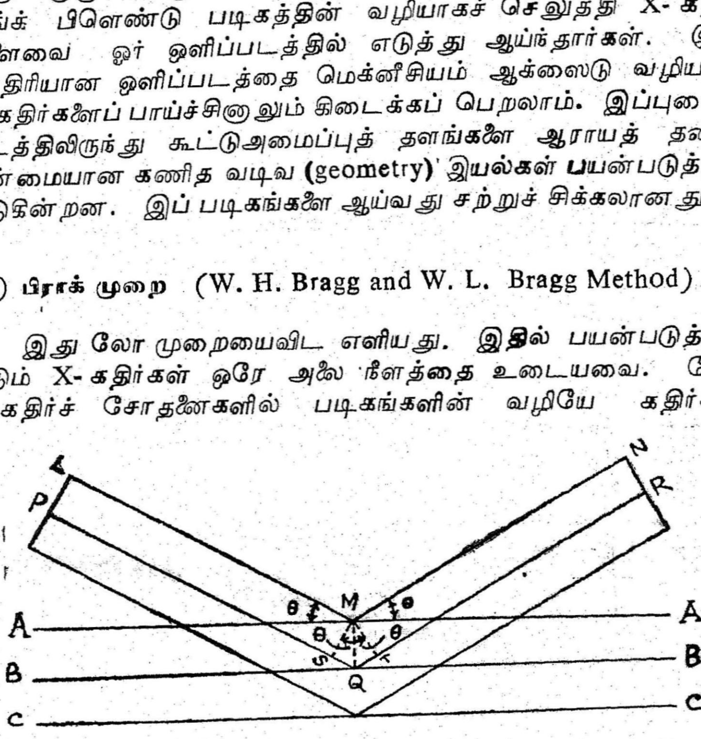
அளவிலிருக்கிறது. படிகங்களிலுள்ள அணுக்களின் இடை தூரமும் இவ்வளவிலேயே இருக்கிறது. இவ்வொற்றுமையால் படிகத்தை X- கதிரின் விளிம்பு விளைவுக்குப் பயன்படுத்தலாம் என்பதை டபிள்யூ. வான்-லோ என்பவர் 1912ஆம் ஆண்டில் முதலில் எடுத்துரைத்தார்.

(a) **லோ ஒளிப்படம்** (Laue photograph)

லோவின் கூற்றுக்கிணங்க ஃபிரிட்ரிச்சு, நிப்பிங்கு என்ற இரு விஞ்ஞானிகளும் கலப்படமான (inhomogenous) X-கதிர்களை சிங்க் பிளெண்டு படிகத்தின் வழியாகச் செலுத்தி X- கதிர் விளைவை ஓர் ஒளிப்படத்தில் எடுத்து ஆய்ந்தார்கள். இம் மாதிரியான ஒளிப்படத்தை மெக்னீசியம் ஆக்ஸைடு வழியாக X-கதிர்களைப் பாய்ச்சினாலும் கிடைக்கப் பெறலாம். இப்புகைப் படத்திலிருந்து கூட்டுஅமைப்புத் தளங்களை ஆராயத் தனித் தன்மையான கணித வடிவ (geometry) இயல்கள் பயன்படுத்தப் படுகின்றன. இப் படிகங்களை ஆய்வது சற்றுச் சிக்கலானது.

(b) **பிராக் முறை** (W. H. Bragg and W. L. Bragg Method)

இது லோ முறையைவிட எளியது. இதில் பயன்படுத்தப் படும் X- கதிர்கள் ஒரே அலை நீளத்தை உடையவை. லோ X-கதிர்ச் சோதனைகளில் படிகங்களின் வழியே கதிர்கள்



படம் 17-6

ஊடுருவிச்சென்று ஒளி விலகலைத் (refraction) தருகின்றன. படிகமானது ஒரு கீற்றணியைப் (grating) போல் நடந்து கொள்ளுகிறது. பிராக் முறையில் படிகங்கள் மீள்கீற்றணியாகப் (reflecting grating) பயன்படுத்தப்படுகிறது. அணு அல்லது

அயனிகளைப் பெருமளவில் கொண்ட ஒவ்வொரு படிகக் கூட்டு அமைப்புத் தளமும் ஒரு மீள் தளமாகச் செயல்புரிகிறது. மீள்கதிரின் ஒளிச்சிதறலின் வலிமை அணுவிலுள்ள எலெக்ட்ரான் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்ததாகும். படத்தில் (படம் 17-6) AA, BB, CC என்பவை ஒரே மாதிரியான கூட்டு அமைப்புத் தளங்களாகும். ஒவ்வொரு தளமும் படிகத்திலுள்ள பல அணுக்களையோ அல்லது பல அயனிகளையோ சீர்மையான முறையில் உடையதாக இருக்கிறது. LM, PQ என்பவை ஒரே அலை நீளமுடைய X-கதிர்களாகும். θ என்பது அக்கதிர்களின் தொடுகோணம் (glancing angle). LM என்ற கதிர் M என்ற இடத்திலும், PQ என்ற கதிர் உள்ளேயுள்ள இரண்டாவது தளத்தில் Q என்ற இடத்திலும், மீட்சி யடைகின்றன (reflect). படத்தில் காட்டிய LMN என்ற வழிக்கும், PQR என்ற வழிக்கும் உள்ள வேறுபாடு முழு எண் அலை நீளமாக இருப்பின் இவ்விரண்டு X-கதிர்களும் ஒன்றுடன் ஒன்று சேர்ந்து ஒரு வலிமையான X- கதிர்க் கற்றையை (X-ray beam) வெளியே மீண்டும் வரச்செய்யும்.

LMN, PQR என்ற இரு வழிகளுக்குமுள்ள வேறுபாடும் தளங்களுக்கு இடையே உள்ள தூரமும் கீழ்க்கண்ட முறையில் சம்பந்தப்பட்டிருக்கின்றன. MS, MT என்ற இருகோடுகளைச் செங்குத்தான முறையில் வரைந்தால் இரு வழிகளுக்குமுள்ள வேறுபாடு $SQ+QT$ ஆகும். SQ-வின் நீளம் QT-க்குச் சமம். தளங்களின் இடைதூரத்தை d-என்று வைத்துக் கொண்டால் $SQ=d \sin\theta$. ஆகையால், இரு வழிகளுக்குமுள்ள வேறுபாடு $2d \sin\theta$ ஆகும். $2d \sin\theta$ என்பது பயன்படுத்தப்பட்ட X-கதிரின் முழுஎண் அலைநீளத்திற்குச் சமமாகவிருப்பின் மீள்கதிர்க் கற்றை வலிமை பொருந்தியதாக இருக்குமென்பது முன்பே கூறிய விதியாகும். அதற்கிணங்க,

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

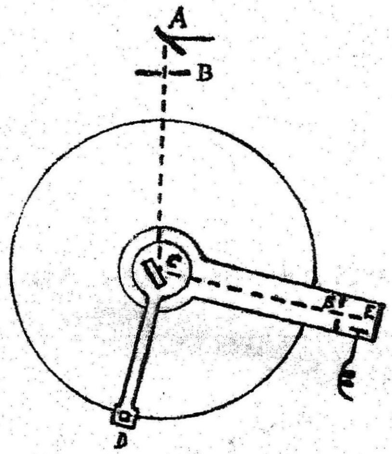
(n என்பது ஒரு முழு எண்.) இந்தச் சமன்பாட்டிற்குப் பிராக் சமன்பாடு (Bragg equation) எனப் பெயர். மேலே கொடுக்கப் பட்ட இரண்டு இணை தளங்களுக்கு மட்டுமன்றி மற்றும் உள்ளேயுள்ள இணை தளங்களுக்கும் இச்சமன்பாடு பொருந்தும்.

கொடுக்கப்பட்ட படிகத்தில் d என்பது மாறாது. குறிப்பிட்ட அலை நீளமுள்ள X-கதிரைப் பயன்படுத்தினால் λ-வும் மாறாது. ஆகையால், மேலேயுள்ள சமன்பாட்டில் θ அதிகரித்தால் n அதிகரிக்கும் என்பது வெளிப்படை. n முழு எண் 1, 2, 3, 4... ஆக இருந்தால் மீள்கதிர் பிரகாசமாக இருக்கும். n பின்னமாக இருப்பின் இரண்டு பலமுள்ள ஒளிக்கற்றைக்கு நடுவில் ஒளி

மங்கிய இடம் காணப்படும். இம்மாதிரியாக X-கதிர் நிறமாலையைப் (X-ray spectrum) படிகத்தின் மேல் பாயும் X-கதிரின் தொடுகோணத்தை வேறுபடுத்தி அடையப் பெறலாம். பிரகாசமுள்ள ஒளி மிகுந்த பகுதிகளுக்கு, $n=1, 2, 3, 4$ போன்ற முழு எண்ணிற்குச் சமமாக இருக்கும்போது, முதல் வரிசை நிறமாலை (first order spectrum) இரண்டாம் வரிசை நிறமாலை, மூன்றும் வரிசை நிறமாலை, நான்காம் வரிசை நிறமாலை என முறையே பெயர் வழங்கப்படுகிறது. ஆனால், n-ன் மதிப்பு அதிகரிக்க அதிகரிக்க நிறமாலையின் ஒளி மங்கலாகிப் பலவீனமடைகிறது. ஆகையால், படிகத்தின் ஆய்வில் முதல் வரிசை X-கதிர் நிறமாலையையே ($n=1$) எடுத்துக்கொள்வது வழக்கம்.

பிராக்கின் X-கதிர் நிறமாலைமானி (Spectrometer)

X- கதிரின் அலைநீளம் மாறுமலிருந்தால் கொடுக்கப்பட்டுள்ள படிகத்துக்கு d-க்குத் தகுந்தவாறு θ மாறுகிறது என்பது பிராக் சமன்பாட்டிலிருந்து அறியப்பட்டது. அதாவது, தொடுகோணத்தின் சரியான மதிப்பிலிருந்து d- யைக் கணக்கிடலாம். நிறமாலைமானியில் தொடுகோணமும் அதற்கியைந்த நிறமாலை வரிசையும் அளக்கப்படுகிறது. X-கதிரின் அலைநீளம் மாறுமலிருந்தால் போதுமானது. அதன் உண்மை மதிப்புச் சில சோதனைகளுக்குத் தெரியவேண்டும் என்பதில்லை. படத்தில்



படம் 17-7

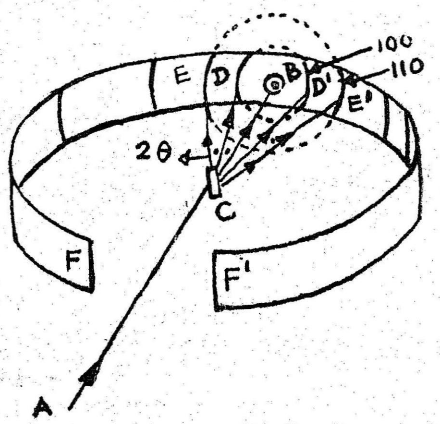
பிராக்—கதிர் நிறமாலைமானி

காட்டியபடி ஒரே அலை நீளமுள்ள X-கதிர்க் கற்றை ஒன்று *A* என்ற எதிர்மின்வாயிலிருந்து (X-கதிர்க்குழாயின்) *B* என்ற நுண் துளை வழியாக வருகிறது. *C* என்பது படிகம். அதன் ஒரு முகப்பில் இக்கதிர் பட்டு மீள்கிறது. மீளும்போது *S* என்ற நுண் துளை வழியாக *E* என்ற அயனிக் கலத்தினுள் (Ionization Chamber) அடைகிறது. படிகம் ஒரு சுழலும் தட்டில் வைக்கப் பட்டிருப்பதால் அதன்மேல் விழும் கதிரின் தொடுகோணத்தை மாற்ற தட்டைச் சுழற்றலாம். தட்டின் சுழற்கோணம் *D* என்ற அளவுகோல் குறிப்பிலிருந்து அறியப்படுகிறது. படு X-கதிருக்கும் படிக முகப்புக்கும் இடையே குறைந்த தொடுகோணத்தில் துவக்கி மெல்லமெல்லச் சுழலும் தட்டின் உதவியால் தொடு கோணம் அதிகப்படுத்தப்படுகிறது. ஒவ்வொரு தொடு கோணத்தின் மீள்கதிரையும் அயனிக்கோளத்தினுள் புகுமாறு செய்து மீள்கதிரின் ஒளி வலிமை கண்டுபிடிக்கப்படுகிறது. ஒளி வலிமை அதிகமாக இருக்கும் இடங்கள் யாவும் பிராக் சமன் பாட்டில் உள்ள *n*- னுடைய முழு எண் மதிப்புக்குரியவை களாகும். இம் முறையைப் படிகத்தின் எல்லாத் தளங்களுக்கும் பயன்படுத்தலாம். சில சமயங்களில் செயற்கைத் தளங்களை வைத்து மீள்கதிரை மேற்கண்ட முறையில் ஆய்வு நடத்தி ஒப்பிட்டுச் சரிபார்ப்பதும் வழக்கத்திலிருக்கிறது. சோதனைக்குட் படுத்தப்படும் படிகம் பெரியதாகவும் முகப்புகள் ஒழுங்கான முறையில் அமையப் பெற்றதாகவும் இருத்தல் வேண்டும். ஒவ்வொரு முகப்புக்கும் பல மீள்கதிர்களைச் சோதனைக் குட்படுத்த வேண்டியிருக்கிறது. ஆனால், இம் முறையில் சோதனையின் முடிவுகளைப் பரிசீலிப்பது சுலபம்.

(C) X-கதிர் தூள் முறை (X-ray Powder Method)

டிபை, ஷர்ரா என்ற இரு விஞ்ஞானிகள் ஒரு புறமும், ஹல் என்ற விஞ்ஞானி மறுபுறமும் தனித்தனியாக இம் முறையை முதன்முதலாகப் பயன்படுத்தினர். இம் முறையைப் படிகப் பகுப்பிற்கும் (analysis) படிகங்களை அடையாளம் கண்டு கொள்வதற்கும் பயன்படுத்தலாம். பெரிய தனிப் படிகங்கள் கிடைக்க அரிதான உலோகங்களையும், கலவை உலோகங்களையும் ஆய்வதற்கு இம் முறை பயன்படுத்தப்படுகிறது. இம் முறையால் கனசதுரப் படிகங்களையும் அறுகோணப் (Hexagonal) படிகங்களையும், டெட்ரா கோனல் படிகங்களையும் சுலபமாக ஆராயலாம். இவைகளினால் கிடைக்கும் X-கதிர் நிறமாலைகளை வகைப்படுத்துவது கடினமில்லை.

இம் முறையில் ஒரு குறுகிய ஒரே அலை நீளமுள்ள X-கதிர்க் கற்றை C என்ற பொருள்மேல் விழும்படி செய்யப்படுகிறது. அந்த X-கதிரின் மீள்கதிரை (பிராக் முறை போலவே) ஒரு வட்ட வடிவ ஒளிப்படத்தின்மேல் விழும்படி செய்யப் பட்டிருக்கிறது. கொடுக்கப்பட்ட படிகத்தூள் ஒரு மெல்லிய



படம் 17 - 8

தூள் முறை — கதிர் நிறமாலை

கண்ணாடிக் குழாயினுள் C என்ற இடத்தில் வைக்கப்பட்டு இருக்கிறது. குழாயினுள் வைப்பதற்குப் பதிலாக ஓர் உரோமத் தின்மேல் பூசப்பட்டு மிருக்கலாம். FF' என்பது வட்ட வடிவ ஒளிப்படத் தகடு. C-யை மையமாகக் கொண்டு இவ்வட்ட ஒளிப்படத் தகடு அமைக்கப்பட்டிருக்கிறது. படிகத்தூள்கள் பல நுண்ணிய படிகங்கள் கொண்டவை. இந்த நுண்ணிய படிகங்களின் முகப்புகள் பல திக்குகளை நோக்கிக் கொண்டிருக் கின்றன. அவைகளில் பலவற்றின் கூட்டு அமைப்புத் தளங்கள் மீள்கதிர்களை முழுவலிமையுடன் கொடுக்கக்கூடிய சரியான நிலையிலும் அமைந்திருக்கும். A என்ற இடத்திலிருந்து X-கதிர் கள் வருவதாக வைத்துக்கொள்ள வேண்டும். மீள்கதிர்கள் ஒரு கூம்பு வடிவில் மீண்டு வரும். இம் மீள்கதிர் கூம்பின் இருபகுதி களின் வட்ட வில் β-க்கு வலப்புறமும் மற்றொன்று இடப்புறமும் வட்டவடிவ ஒளிப்படத்தின்மேல் விழுகின்றன. 100 என்ற தளத்தையுடைய எல்லாப் படிகத்தூள்களும் அவைகளின் மீள் கதிர்களை D என்ற விடத்திலும் D' என்ற விடத்திலும் விழும்படி செய்கின்றன. தூள்களின் சில படிகங்களின் 110 தளங்கள் மீள்கதிர்களைக் கொடுப்பதற்கு ஏதுவான நிலையில் இருக்கின்றன.

அவைகளும் கூம்பு வடிவத்தில் E என்ற விடத்தில் ஒரு வில்லாகவும் E' என்ற விடத்தில் மறு வில்லாகவும் ஒளிப் படத்தில் விழுகின்றன. β-க்கு அருகிலிருப்பவை முதல் வரிசை (first order) மீள்கதிர்களாகும். தூரத்தில் போகப்போக இரண்டாம் வரிசை மூன்றும் வரிசைக் கூம்புகளுக்கேற்பக் கோடுகள் கிடைக்கப் பெறுகின்றன. இச்சோதனை முறையில் CB என்ற இடைதூரம் மாறுதது. ஆகையால் BD-யை மாத்திரம் அளந்து கணக்கிட்டு θ என்ற தொடுகோணத்தைப் பெறலாம்.

(d) சுழலும் படிகமுறை (Rotating Crystal Method)

சுழலும் படிக முறை என்பது மிகவும் நவீனமுறை; பயனுள்ளது. இம்முறையில் சாதாரணமான சிறிய படிகம் ஒன்றை எடுத்து, அது சுழலும்படியும் ஊசலாடும்படியும் செய்யப் பட்டிருக்கிறது. ஊசலாடும் அச்சுப் படிகத்தின் அச்சிற்கு இணைந்து இருக்கும்படி (Parellel) செய்தல் வேண்டும். அதே சமயத்தில் ஒரே அலைநீளமுள்ள X-கதிர்க்கற்றைப் படிகத்திற்கு 90°-லிருந்து படிகத்தின்மேல் விழுகிறது. படிகம் சுழலும் போது வெவ்வேறு தளங்களின்மேல் X-கதிர்கள் விழுந்து விளிம்பு விளைவு மீள்கதிர்களைக் கொடுக்கின்றன. இவைகளை ஒளிப்படத்தில் தாங்கவேண்டும். இதனால் பல புள்ளிகள் ஒளிப் படத்தில் விழுகின்றன. ஒவ்வொரு படிக அச்சுக்கும் இணைந்த முறையில் ஊசலாடச் செய்து மூன்று அச்சுகளுக்கும் மூன்று ஒளிப்படங்களைப் பெறலாம். இந்த ஒளிப் படங்களைச் சோதனை செய்து ஆராய்ந்து கூட்டு அமைப்பு தூரங்களையும் அலகு கூட்டின் பரிமாணத்தையும் அறியலாம். விழும் புள்ளிகளின் ஒளி வலிமையை (intensity) அளந்து அணு அல்லது அயனிகளின் இடத்தைச் சரிவரக் கண்டறியலாம்.

X-கதிர் விளிம்பு விளைவும் கனசதுரக் கூட்டு அமைப்பும்

கனசதுரக் கூட்டு அமைப்பில் மூன்று மாதிரிகள் உண்டு— எளிய கனசதுரம், முகப்பு மைய கனசதுரம், பொருள் மைய கனசதுரம். படத்தில் (படம் 17-5) காட்டியுள்ளபடி கருப்புப் புள்ளிகள் படிக அமைப்பிலுள்ள பொருளின் அணுக்களையோ அல்லது அயனிகளையோ அல்லது மூலக்கூறுகளையோ குறிக் கின்றன. கனசதுரப் படிகங்களின் மூன்று விதமான மீள் தளங்களாவன: **100, 110, 111** ஆகும். இந்தத் தளங்களில் மீட்சி

மிகச் சிறிய கோணங்களில் ஏற்படுகின்றன. மற்றத் தளங்களின் இடைத்தூரம் சிறியது. ஆகையால், பிராக்கின் சமன்பாட்டின் படி இத்தளங்களின் மீட்சிக் கோணத்தின் மதிப்பு அதிகமாக விருக்க வேண்டும். கனசதுரப் படிகங்களில் ஒத்த தளங்களின் இடைத்தூரம் $d = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. a என்பது ஓர் அலகு படிகத்தின் பக்க நீளம். h, k, l என்பவை எடுத்துக் கொண்ட தளங்களின் மில்லர் குறிகாட்டிகளாகும்.

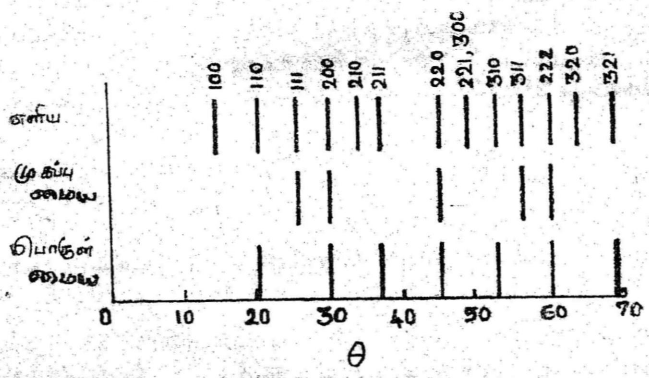
முதலில் எளிய கனசதுரப் படிகத்தை எடுத்துக் கொள்வோம். இப்படிகத்தில் ஒத்த தளங்களின் இடைத்தூரம் $a, \frac{a}{\sqrt{2}}, \frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{4}}, \frac{a}{\sqrt{5}}, \frac{a}{\sqrt{6}}, \frac{a}{\sqrt{8}}$ முதலியன. $\frac{a}{\sqrt{7}}$ மேலேயுள்ள இடைத்தூரத்தில் காணப்படவில்லை. ஏனெனில், h, k, l என்பவை $0, 1, 2, 3$ முதலிய மதிப்புகளைப் பெற்று இருக்கும்போது $h^2 + k^2 + l^2$ என்பதன் கூட்டுத்தொகை 7ஆக இருக்க முடியாது.

முகப்பு மைய கனசதுரத்தில் ஒவ்வோர் அலகு படிகத்தின் முகப்பு மையத்திலும் ஒரு கூட்டு அமைப்புப் புள்ளி (lattice point) உண்டு. இம் மாதிரிக் கூட்டு அமைப்புப் புள்ளிகளால் எளிய கன சதுரப் படிகத்திலிருப்பதைவிட அதிகமான தளங்கள் காணப் படுகின்றன. இம் மாதிரி அதிகப்படியான தளங்களின் மில்லர் குறிகாட்டிகள் யாவும் ஒற்றைப்படையிலோ அல்லது இரட்டைப்படையிலோ இருக்கின்றன. (உ-ம். 111, 200, 220 311.) இத்தளங்கள் எளிய கனசதுரப்படிகத் தளங்களின் நடுவில் வரும் தளங்களாதலால் இத்தளங்களினால் ஏற்படும் மீட்சிக் கதிர்கள் ஒன்றோடொன்று குறுக்கிட்டு அழிந்துவிடுகின்றன. d_{111} (111 தளங்களின் இடைத்தூரம் என்பது பொருள்), d_{100}, d_{220}, d_{311} முதலியவைகளின் மதிப்பு முறையே $\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{4}}, \frac{a}{\sqrt{8}}, \frac{a}{\sqrt{11}}$ என்பவைகளுக்குச் சமமாக இருக்கும் பொழுதுதான் மீள்கதிர்கள் வெளியில் அழிக்கப் படாமல் வருகின்றன.

பொருள் மைய கனசதுரக் கூட்டு அமைப்பில் ஒவ்வோர் அலகு கனசதுரத்திலும், எளிய கனசதுரத்தில் காண்பதைவிட ஒரு புள்ளி அதிகமாகக் காணப்படும் (மொத்தம் 9 புள்ளிகள்). இந்த அதிகப்படியான புள்ளி பொருள்மையத்திலிருக்கும். இந்த அதிகப்படியான புள்ளி அமைந்து இருக்கும் தளத்திற்கு 110 தளமெனப் பெயர். இதன் மில்லர் குறிகாட்டிகளான

h, k, l இவைகளின் கூட்டுத்தொகை எப்பொழுதும் இரட்டைப் படையாக விருக்கும். பொருள் மையப்புள்ளிகள் யாவும் $h+k+l$ என்ற கூட்டுத்தொகையை ஒற்றைப் படையாகக் கொண்ட தளங்களின் நடுவழியிலிருக்கின்றன. இதனால் 110 111 போன்ற மூலைப் புள்ளிகளைக் கொண்ட தளங்களினால் மீட்சியுற்ற மீள்கதிர்களும் பொருள் மையப்புள்ளியின் தளங்களினால் ஏற்பட்ட மீள்கதிர்களும் குறுக்கிட்டு அழிந்து விடுகின்றன. ஆகையால், இப்படிகங்களில் 100, 110 போன்ற தளங்களினுடைய மீள்கதிர்களைப் பார்ப்பதரிது. d_{200}, d_{211}, d_{260} முறையே, $\frac{a}{\sqrt{4}}$, $\frac{a}{\sqrt{6}}$, $\frac{a}{\sqrt{8}}$ என்ற மதிப்புகளுக்குச் சமமான மீள்கதிர்களே இப்படிகத்தில் காணப்படுகின்றன.

மேலே கூறப்பட்ட மூன்று விதமான படிகங்களில் காணப்படும் மீள்கதிர்கள் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. மீட்சிக் கோணம் என்பது அலகு படிகத்தின் முகப்பு நீளத்தையும் (a), பயன்படுத்தப்பட்ட X-கதிரின் அலைநீளத்தையும் (λ) சார்ந்ததாகும். கீழே கொடுத்துள்ள படத்தில் $\frac{\lambda}{a} = 0{\cdot}5$ என்று வைத்துக் கொள்ளப்பட்டிருக்கிறது. வெளிவரும் மீள்கதிர்களையும் படுகோணத்தையும் வைத்துக்கொண்டு கொடுக்கப்பட்ட படிகத்தின் தன்மையைக் கண்டுபிடிக்கலாம்.



படம் 17-9

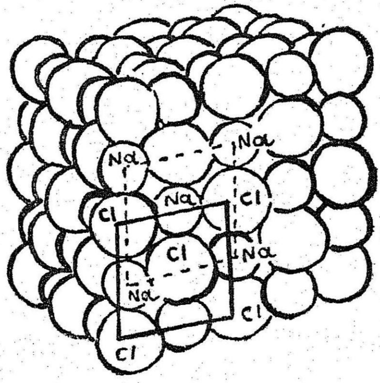
0.500 இருக்கும்போது படுகோணத்தின் மீள்கதிர்கள்

சோடியம் குளோரைடு படிகம்

கனசதுரப் படிகங்களின் கூட்டு அமைப்பைக் கண்டறிய X-கதிர்த் தூள்முறையே பெரிதும் பயன்படுத்தப்படுகிறது. சோடியம் குளோரைடு கனசதுரப்படிக உருவத்தில் இருக்கிறது. இச் சேர்மத்தின் படிகத்தின் X-கதிரின் மீள்கதிர் ஒளிப் படத்திலிருந்து இது ஒரு முகப்பு மைய கனசதுரக் கூட்டு அமைப்பைக்கொண்டது என்று தெரியவருகிறது. இதில் 100 மீள்கதிர் காணப்படுவதில்லை. d-யைக் கணக்கிடவேண்டும். பிறகு மீள்கோணத்திலிருந்து $d = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ என்ற சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி முகப்பின் நீளமான a-யைக் கணக்கிடலாம். சோடியம் குளோரைடு படிகத்தின் அலகு படிகத்தின் (unit cell) முகப்பு நீளம் 5·64 A எனக் கணக்கிட்டு இருக்கிறார்கள். படிகத்திலுள்ள கூட்டு அமைப்புப் புள்ளிகள் (lattice points) சோடியம் குளோரைடு மூலக்கூறாக இருக்கலாம், அல்லது சோடியம் அணுக்களைக் (அல்லது அயனி) கொண்ட கூட்டு அமைப்பும், குளோரின் அணுக்களைக் (அல்லது அயனி) கொண்ட கூட்டு அமைப்பும் ஒன்றுக்குள் ஒன்று ஊடுருவியிருக்கலாம். கூட்டு அமைப்பின் புள்ளிகள் சோடியம் குளோரைடு மூலக்கூறாயிருந்தால் X-கதிர் மீள்கதிரின் வீரியம் முதல் வரிசையில் (first order) அதிகமாகவும், இரண்டாவது வரிசையில் சற்றுக் குறைவாகவும், மூன்றாவது வரிசையில் மிகக் குறைவாகவும் காணப்படவேண்டும். இம்மாதிரியாக 200, 400, 600 தளங்களில் காணப்பட்டாலும் 111, 222, 333 தளங்களில் ஏற்படும் மீள்கதிர்களில் இம்மாதிரி ஒளியின் வீரியம் படிப்படியாகக் குறையவில்லை. 333 தளத்தில் மீள்கதிர்கள் காணப்படுவதில்லை. 222 தளங்களின் மீள்கதிர்கள் அதிக வீரியமுடையவை. 111 தளங்களின் மீள்கதிர்கள் வீரியம் குறைந்தவை. இம்மாதிரி பல தரப்பட்ட தன்மையையுடைய மீள்கதிர்கள் காணப்படுவதால், சோடியம் குளோரைடு படிகத்தில் சோடியம் கூட்டு அமைப்பும், குளோரின் கூட்டு அமைப்பும் ஊடுருவிய கூட்டு அமைப்பே இருத்தல் வேண்டும் என்ற முடிவுக்கு வர வேண்டியிருக்கிறது.

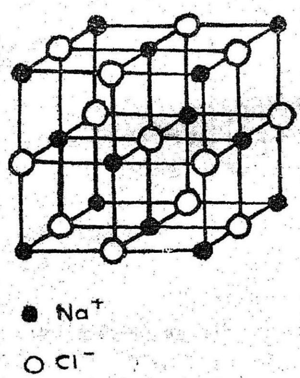
சோடியம் அயனியின் ஆரம் 0·98 A° ஆகும். குளோரைடு அயனியின் ஆரம் 1·81A° ஆகும். அடுத்த பக்கத்தில் கொடுக்கப் பட்டுள்ள படத்தில் சிறிய கோளங்கள் சோடியம் அயனியையும், பெரிய கோளங்கள் குளோரைடு அயனியையும் குறிக்கின்றன. ஒன்றுக்கொன்று தொட்டுக்கொண்டிருக்கின்றன என்பதையும் மனத்தில் கொள்ளவேண்டும். அதற்குப் பக்கத்தில் இருக்கும்

10 (b) படிக அமைப்புப் படத்தில் சற்றுத் தூரம்விட்டுத் தூரம் சோடியம், குளோரின் அயனிகளை எழுதியிருப்பதன் நோக்கம் நன்ருகப் புரிந்து கொள்வதற்கேயாகும். 17-10 (b) படத்தில் காண்பது ஓர் அலகு சோடியம் குளோரைடு செல் ஆகும். முகப்புமைய சோடியம் அயனிக் கூட்டு அமைப்பும், முகப்புமைய



படம் 17-10 a

சோடியம் குளோரைடு புறவெளிக் கூட்டு அமைப்பு



படம் 17-10b

சோடியம் குளோரைடு கூட்டமைப்பு

குளோரின் அயனிக் கூட்டு அமைப்பும் ஒன்றுக்குள் ஒன்று ஊடுருவி (interpenetrate) இருக்கிறது. ஒவ்வொரு சோடியம்

அயனியைச் சுற்றிலும் ஆறு குளோரின் அயனிகள் இருக்கின்றன. அது போலவே ஒவ்வொரு குளோரின் அயனியைச் சுற்றிலும் ஆறு சோடியம் அயனிகள் இருக்கின்றன. ஒவ்வொரு 100 தளமும், 110 தளமும் சம எண்ணிக்கையுள்ள சோடியம் அயனியையும், குளோரின் அயனியையும் ஒருங்கே பெற்றிருக்கின்றன. ஆகையால், இத் தளங்களில் ஒவ்வொன்றும் முகப்புமைய கனசதுரப் படிகத் திற்குடைய X-கதிர் மீட்சியைத் (reflection) தருகிறது. ஆனால், 111 தளங்களை எடுத்துக் கொண்டால் ஒவ்வொன்றிலும் சோடியம் அயனிகள் மாத்திரமாவது குளோரின் அயனிகள் மாத்திரமாவது இருக்கின்றன. சோடியம் அயனிகள் கொண்ட தளத்திற்கு அடுத்துக் குளோரின் அயனி கொண்ட தளம் இருக்கிறது. அதற்கு அடுத்து சோடியம் அயனிகளின் தளம் மாறி மாறி வைக்கப்பட்டிருக்கிறது. ஆகையால், X-கதிரின் சோடியம் அயனித் தளத்தின் மீள்கதிர், குளோரின் அயனி தளத்தின் மீள்கதிருடன் குறுக்கிட்டு (interfere) இரண்டும் அழிய எத்தனிக்கின்றன. குளோரின் அயனியில் 18 எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றன. எலெக்ட்ரான் அதிகமாக இருந்தால் அதனால் மீட்சியுற்ற கதிர் அதிகப் பிரகாசமுள்ளதாக இருக்கும். சோடிய அயனித் தளத்தினால் மீட்சியுற்ற கதிர் வீரியம் குறைந்தது. ஆகையால், குளோரின் அயனித் தளத்தின் மீட்சிக் கதிர் முற்றிலும் அழியாது. பொட்டாசியம் குளோரைடை எடுத்துக்கொள்வோம். அதுவும் சோடியம் குளோரைடைப் போன்ற முகப்புமைய கனசதுரக் கூட்டு அமைப்பைப் பெற்றது. பொட்டாசியம் அயனியிலும் குளோரின் அயனியிலும் 18 எலெக்ட்ரான்களே இருக்கின்றன. சம அளவு எலெக்ட்ரான்கள் கொண்டவையாதலால் அவைகளின் தளங்களால் மீட்சியுற்ற கதிர் ஒரே வீரியமுள்ளவை. இவையிரண்டும் குறுக்கிடும் போது இரண்டும் அழிந்து விடுகின்றன. ஆகையால்தான் பொட்டாசியம் குளோரைடில் 111 தளத்தின் மீள்கதிர் காணப்படுவதில்லை. சோடியம் குளோரைடில் 111 தளத்தின் மீள்கதிர்கள் தென்படுவதால் இரு தளங்களிலும் வெவ்வேறு வகையான அயனிகள் இருக்கின்றன என்பது தெளிவாகிறது. இதிலிருந்து சோடியம் குளோரைடு மூலக்கூறுகள் படிகத்தின் அலகாக இருக்கமுடியாது. இருந்தால் 111 தளத்தின் மீள்கதிர் (X-கதிரின்) குறுக்கீட்டினால் முழுவதும் அழிந்து காணப்படும். சோடியம் அயனியும் குளோரின் அயனியும் தனித்தனியாக இருந்து தனித் தளங்களிருந்தால்தான் இம்மாதிரி குறுக்கீட்டுக் கதிர்களைப் (interference rays) பெற முடியும்.

படிகத் தூள்முறையைக் கையாள்வதற்குப் பதிலாக நன்கு வளர்ந்த கனசதுரப் படிகமிருந்தால் அதன் மூன்று விதமான (100, 110, 111) தளங்களிலிருந்தும் X-கதிரின் மீள்கதிரின் கோணத்தை அளந்து அவைகளின் இடைத்தூரத்தைக் கணக்கிடலாம். இவ்விடைத் தூரங்களின் விகிதம் மூன்றுவிதப் படிகங்களுக்கும் வெவ்வேருக இருப்பதைக் கீழே காணலாம்.

எளிய கனசதுரம் $d_{100}: d_{110}: d_{111} = 1: 0{\cdot}707: 0{\cdot}578$. முகப்பு மைய கனசதுரம் $d_{200}: d_{220}: d_{111} = 1: 0{\cdot}707: 1{\cdot}155$. பொருள் மைய சதுரம் $d_{200}: d_{110}: d_{222} = 1: 1{\cdot}414: 0{\cdot}578$. இந்த விகிதங்களிலிருந்து கொடுக்கப்பட்ட கனசதுரம் எவ்வகையானது என்பதைக் கண்டறியலாம்.

சோடியம் குளோரைடின் அலகுசெல் (Unit cell)

சோடியம் குளோரைடு படிகத்தின் அலகு செல்லின் கூட்டு அமைப்பில் நான்கு குளோரைடு அயனிகளும் நான்கு சோடியம் அயனிகளும் இருக்கின்றன. அலகு செல்லின் ஒரு மூலையிலுள்ள குளோரின் அயனி அதைப் பொருந்தியுள்ள எட்டு அலகு செல்களுக்குப் பொதுவானது. இம்மாதிரி எட்டுமூலை குளோரின் அயனிகள் இருக்கின்றன. ஆதலால், ஓர் அலகு செல்லுக்குச் சொந்தமான மூலை குளோரின் அயனி $= \frac{1}{8} \times 8 = 1$. படிகத்தின் ஆறு பக்கங்களில் ஒவ்வொன்றில் ஒரு குளோரின் அயனி இருக்கிறது. இது இரண்டு அலகு படிகத்திற்குப் பொதுவானதாகையால் ஒரு படிகத்திற்குச் சொந்தமான மொத்த முகப்பு $= \frac{1}{2} \times 6 = 3$. ஆகையால், அலகு செல்லுக்கு 4 குளோரின் அயனி உரித்தானதாகும். இதுபோலவே 4 சோடியம் அயனியும் உரித்தாகும்.

கணக்கு : சோடியம் குளோரைடு அலகு செல்லின் பக்க நீளம் $= 5{\cdot}64$A°; அதன் அடர்த்தி $2{\cdot}163$. மூலக்கூறு எடை $= 58{\cdot}45$. அவோகாட்ரோ எண்ணைக் கண்டுபிடி.

$$\text{செல்லின் கன அளவு} = (5{\cdot}64 \times 10^{-8})^3$$

$$(5{\cdot}64 \times 10^{-8})^3\ N \times 2{\cdot}163 = 4 \times 58{\cdot}45$$

$$N = \frac{4 \times 58{\cdot}45}{2{\cdot}163 \times (5{\cdot}64 \times 10^{-8})^3}$$

$$N = 6{\cdot}02 \times 10^{23} \text{ மோல்}^{-1}$$

X-கதிர் ஆய்வும் படிகங்களின் அமைப்புகளும்

அநேக படிகத் தனிமங்களும் படிகச் சேர்மங்களும் X-கதிரினால் ஆராயப்பட்டிருக்கின்றன. இவ் வாராய்ச்சியின் வாயிலாக அவைகளின் உள்ளமைப்புச் சரிவரத் தெளிவாக்கப்பட்டிருக்கிறது.

(a) **அலோகத் தனிமங்கள்:** அலோகத் தனிமப் படிகங்களில் ஓர் அணு அதன் இணைதிறனுக்கு ஏற்ப மற்ற அணுக்களுடன் சமவலுப்பிணைப்பால் இணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. இம்முறையால் ஒவ்வோர் அணுவைச் சுற்றிலுமுள்ள புற எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை எட்டாக நிரப்பப்பட்டு உள்ளது. எடுத்துக் கொண்ட அணுவைச் சுற்றிலுமுள்ள அணுக்கள் அல்லது அயனிகளின் எண்ணிக்கை ஆய எண் (co-ordination number) எனக் கூறப்படுகிறது. ஆகையால், ஆய எண் சாதாரண இணைதிறனுக்குச் சமமாகும். ஆயஎண்ணை (8-N) என்றும் எழுதுவதுண்டு. N என்பது ஆவர்த்தன அட்டவணையில் தனிமத் தொகுதியின் (group) எண்ணாகும்.

வைரம் (Diamond)

கார்பனில் வைரம் படிக அமைப்பையுடையது. அது இரண்டு முகப்பு மைய கனசதுரங்கள் ஊடுருவலால் தோன்றிய படிகமாகும். 17-11(a)-ல் காட்டியுள்ளபடி ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவைச் சுற்றிலும் நான்கு கார்பன் அணுக்கள் சீர்மை டெட்ரஹீட்ரன் மூலையில் அமைக்கப்பட்டு இருக்கின்றன. இரு கார்பன் அணுக்களின் இடைத்தூரம் 1·54A°. அங்கக அலிபேடிக் பூரிதச் சேர்மங்களிலும் கார்பன்-கார்பன் இடைத்தூரம் 1·54A° என்பது குறிப்பிடத்தக்கது. டெட்ரஹீட்ரன் மூலையிலுள்ள நான்கு கார்பன் அணுக்களும் மைய அணுவுடன் சமவலுப் பிணைப்பால் இணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இம்மாதிரி எல்லா அணுக்களும் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இதனால், வைரத்தை ஒரு பெரிய கார்பன் மூலக்கூறு எனக் கருதலாம். இதைப் பேரளவு மூலக்கூறு (macromolecule) என்ற தனிப் பெயரால் அழைப்பர். இந்த அமைப்பே வைரத்தின் கடினத் தன்மைக்கு ஆதாரமுமாகும்.

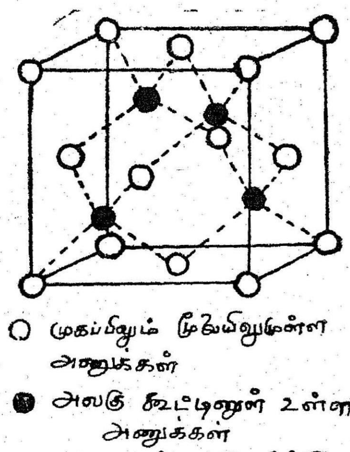
வைரத்தின் வேதியியல் பண்பைக் குறிக்க 17-11(b) என்ற அமைப்பினாலும் வைரத்தின் உள்ளமைப்பை எழுதலாம்.

கிராஃபைட் (Graphite)

கார்பனின் படிகமற்ற புறவேற்றுமை (allotrope) உருவங்கள் யாவும் கிராஃபைட்டாலான சிறு படிகங்கள் தான். கிராஃபைட்டில் கார்பன் அணுக்கள் அறுகோண வடிவத்தில் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. அதன் புறவெளி கூட்டமைப்புப் படம் (17-10) கொடுக்கப்பட்டுள்ளது. இதில் கார்பன் அணுக்களாலான அறுகோணத் தட்டையான தகடுகள் ஒன்றுக்கொன்று இணையாக வைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. ஒரு தகட்டுக்கும் மற்றொரு தகட்டுக்குமுள்ள இடைத்தூரம் 3.41A°. இது வேதியியல் பிணைப்புகளின் நீளத்திலும் அதிகமானது; பலவீனமானது. ஆகையால், தகடுகளுக்கிடையேயுள்ள பிணைப்பு வேதியியல் பிணைப்பாக இருக்கமுடியாது. கிராஃபைட்டில் ஒரு கார்பன் அணு மற்ற மூன்று கார்பன் அணுக்களுடன் அறுகோணத்தில் (hexagon) வேதிப்பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டு இருக்கிறது. இதுவே, வைரத்திற்கும் கிராஃபைட்டிற்கும் இடையேயுள்ள வேறுபாட்டிற்குக் காரணம். அறுகோணத்தில் இரண்டு அணுக்களுக்கும் இடையேயுள்ள தூரம் 1·42A°. அறுகோணத்தில் அமைக்கப்பட்ட அணுக்களின் அமைப்பு பென்சீன், நாப்தலீன் போன்ற வளையச் சேர்மங்களின் அமைப்புகளை ஒத்திருக்கிறது. மேலே விவரிக்கப்பட்ட தகட்டு அமைப்புக்குத் தகட்டு அடுக்குக் கூட்டு அமைப்பு (layer lattice) என்ற பெயர் வழங்கப்பட்டு இருக்கிறது. தகடுகளுக்கு இடையேயுள்ள பிணைப்பு வலுவற்றதாக இருப்பதால் கிராஃபைட்டைத் தகடு தகடாகச் சுலபமாக எடுக்கலாம். இப்பண்பினால் அதை மசகுக்குப் (lubricate) பயன்படுத்துகிறார்கள். மைகாவும் டால்க்கும் இந்த அடுக்குக் கூட்டு அமைப்பையுடைய கனிமச் சேர்மங்களாகும்.

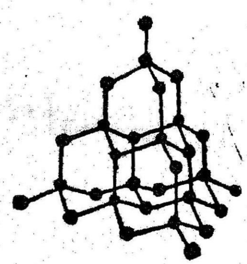
ஒவ்வோர் அணுவும் படிகத்தினுள் அதன் எட்டு எலெக்ட்ரான்களைப் பெற முயற்சி செய்கின்றன. இம்முயற்சியால் அவைகளுக்கே உரிய இணைதிறனைப் படிகங்களிலும் இவ்வணுக்கள் காட்டுகின்றன. உதாரணமாக சிலிகா, ஜெர்மேனியம், சாம்பல்நிற டின் முதலிய தனிமங்களின் படிக அமைப்புகள் வைரத்தின் படிக அமைப்பை ஒத்தேயிருக்கின்றன.

ஆவர்த்தன அட்டவணையில் ஐந்தாவது தொகுதியில் உள்ள ஆர்சனிக், ஆண்டிமோனி, பிஸ்மத்துப் போன்ற



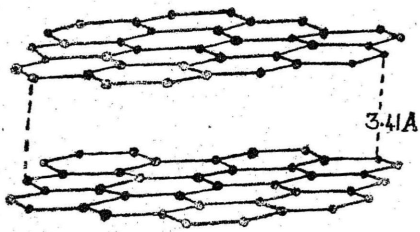
படம் 17-11a

வைரத்தின் கனசதுர அலகு கூடு



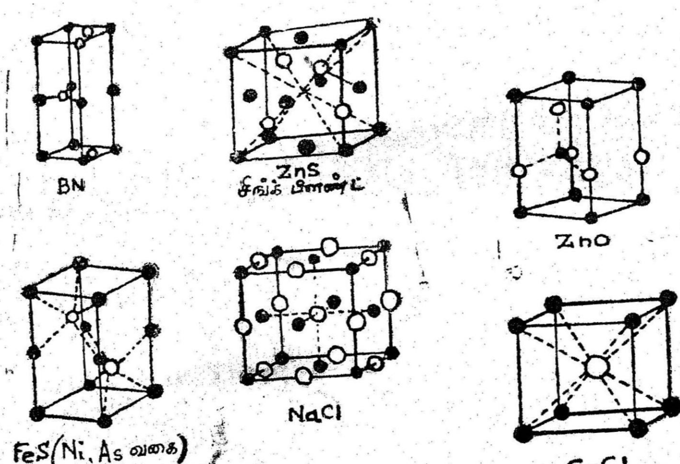
படம் 17-11b

வைரத்தின் புறவெளிக் கூட்டமைப்பு



படம் 17-12

இராபைட்டின் புறவெளிக் கூட்டமைப்பு



படம் 17-13

மாதிரி A, X கூட்டமைப்பு

தனிமங்கள் ஆறு உறுப்புகள் கொண்ட மடிப்பு (puckered) வளைய அமைப்பிலிருக்கின்றன. இவைகள் ராம்போ ஹெட்ரல் படிகங்களாகும். இந்தத் தனிமங்களின் வெளிக்கூட்டில் ஐந்து எலெக்ட்ரான்களிருக்கின்றன. எட்டு எலெக்ட்ரான்களை அடைவதற்காக மூன்று தனிம அணுக்களுடன் சமவலுப் பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டு இருக்கின்றன.

ஆறாவது தொகுதியிலுள்ள தனிமங்களின் வெளிப்புறக் கூட்டில் ஆறு எலெக்ட்ரான்களிருக்கின்றன. அவைகளின் இணை திறன் இரண்டு ஆகும். ஒவ்வோர் அணுவும் மற்ற இரு அணுக்களுடன் இணைக்கப்பட்டு சங்கிலி அமைப்பிலிருக்கிறது. செலினியம், டெல்லூரியம் படிகங்களில் இம்மாதிரி சுருள் சங்கிலிகள் ஒன்றுக்கு மேல் ஒன்றாக இணை அடுக்கில் வைக்கப் பட்டிருக்கின்றன. இரு சங்கிலிகளுக்குமிடையேயுள்ள விசை பலமற்ற வாண்டர்வால் விசையாகும். சில தனிமங்களில் இச் சங்கிலிகள் எட்டு உறுப்புகள் ஆனதும் முனையில் சேர்க்கப் பட்டு எட்டுறுப்பு மடிப்பு வளைய அமைப்பைக் கொடுக்கின்றன. உதாரணம், ராம்பிக் சல்பர். இதற்கு ஏற்ப சல்பர் ஆவிகள் கொதிநிலைக்கு அருகிலுள்ள வெப்பநிலையில் S_8 மூலக் கூறுகளாக இருக்கின்றன என்பதை X-கதிர் துணைகொண்ட படிக ஆய்வு எடுத்துக் காட்டியுள்ளது. ஆனால், பிளாஸ்டிக் சல்பர் நீள்சங்கிலி அமைப்பையே கொண்டதாக உள்ளது.

ஏழாவது தொகுதியிலுள்ள உப்பீனிகளில் அயோடின் படிக அமைப்பிலிருக்கிறது. இது கனசதுர அமைப்பாகும். ஒவ்வொரு கூட்டு அமைப்புப் புள்ளியும் ஒரு I_2 மூலக்கூறு. ஆகையால், படிக அமைப்பின் அலகும் மூலக்கூறே. ஓர் அயோடின் அணு மற்றோர் அணுவுடன் சேர்க்கப்பட்டு மூலக் கூறைக் கொடுத்துள்ளது. இது அயோடினின் இணை திறனைப் பொருந்தியேயுள்ளது.

அலோகங்களைப் படிக அமைப்பை நோக்குமிடத்து ஆவர்த்தன அட்டவணையின் நான்காவது தொகுதியில் பெரிய அளவு மூலக்கூறில் (macromolecule) ஆரம்பித்து அடுக்குக் கூட்டு அமைப்பு, சங்கிலித் தொடர் அமைப்பு வழியாகக் கடைசியில் ஏழாவது தொகுதியில் சாதாரண ஈரணு மூலக்கூறு அமைப்பை வந்தடைகிறது. இதே சமயத்தில் அணுக்களின் புறவெளிக் கூட்டிலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் நானிகிலிருந்து (கார்பன், சிலிகன்) ஏழுக் (அயோடின்) வந்து அடைகின்றன.

(b) **உலோகத் தனிமங்கள் (Metals)**

உலோகத் தனிமங்கள் மூன்று விதங்களில் படிகங்களாக மாறுகின்றன. அவையாவன: (a) முகப்பு மைய கனசதுரம், (b) பொருள் மைய கனசதுரம், (c) நெருக்கமாக வைக்கப்பட்ட அறுகோணம் (hexagonal). முதலாவதும் கடைசியும் கோளங்களின் நெருக்கமும் சீர்மையும் உடைய அமைப்பால் உருவானவைகளாகும். கோளங்கள் யாவும் ஒன்றையொன்று தொட்டுக் கொண்டிருக்கும். அநேக தனிமங்களின் அணுக்கள் கோள வடிவத்திலிருப்பதாகக் கொள்ளப்படுகின்றன. கார உலோகங்கள் (alkali metals) பொருள் மைய கனசதுரக் கூட்டு அமைப்பில் இருக்கின்றன. இது முந்தைய இரண்டையும் விடச் சற்று இடைவெளியுள்ள அடுக்காகும். ஆகவே, காரத் தனிமங்கள் மிருதுவாக இருக்கின்றன.

படிகக் கூட்டின் அமைப்பு	தனிமங்கள்
முகப்பு மைய கனசதுரம்	Cu, Ag, Au, Ca, Sr Ae, γFe, Ni, Ph, Th
அறுகோண நெருக்க அடுக்கு	Be, Mg, Zn, Cd, Ti βG, αZr, Os, Ru, γCo
பொருள் மைய கனசதுரம்	Li, Na, K, Pb, Ca Ba, V, αFe Mo, Ta

முதல் இரண்டு நெருக்கமாக உள்ள கூட்டு அமைப்புகளில் ஓர் அணுவைச் சுற்றிப் பன்னிரண்டு அணுக்களிருக்கும். இதை ஆய எண் 12 என்பர். பொருள் மைய கனசதுரத்தின் ஆய எண் எட்டேயாகும். அலோகத் தனிமங்களின் அதிகப்படியான ஆய எண் நான்கேயாகும். உலோகங்களைப் பிணைக்க அதிக எலெக்ட்ரான்கள் தேவை. இவைகளைச் சாதாரண சமவலுப் பிணைப்புகள் வழியாகக் கிடைக்கப் பெறுவதரிது. ஆகையால்தான் உலோக அணுக்கள் (உலோகப் பிணைப்பு) என்ற தனிமுறையில் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. (உலோகப் பிணைப்பை அத்தியாயம் 16-ல் பார்க்கவும்.) உலோகங்களின் மின் கடத்துதிறன் இம்மாதிரி உலோகப் பிணைப்பிலுள்ள தனியாக இயங்கும் எலெக்ட்ரான்களைப் பொறுத்தது.

உலோகங்களின் கம்பியாக நீட்டக்கூடிய தன்மையையும் நொறுங்காத தன்மையையும், தகடாக்கத்தக்க தன்மையையும் முகப்பு மைய அமைப்பாலும் அறுகோண அமைப்பாலும் தான் கொடுக்கமுடியும். ஏனென்றால், நெருக்கமாக அடுக்கப் பட்ட அமைப்புகளாலேயே இப் பண்பினைக் கொடுக்கமுடியும். பொருள் மைய கனசதுர அமைப்பினால் உலோகங்கள் நொறுங்கும் தன்மையைப் பெறுகின்றன.

X-கதிர் படிவ இயலும் அனங்ககச் சேர்மங்களும்

எளிய அனங்ககச் சேர்மங்களில் (Inorganic Compounds) A.X போன்ற சேர்மங்களின் படிக அமைப்பும் AX_2 போன்ற சேர்மங்களின் படிக அமைப்பும் இவைகளின் மூலக் கூறிலுள்ள அணுக்களின் ஆரங்களின் விகிதத்தைப் பொறுத்தது. அயனிப் பிணைப்பு, சமவலுப் பிணைப்பாக மாறும் போக்கையும் சார்ந்து சில சமயங்களில் இந்த அமைப்புகள் மாறும். AX என்ற வாய்பாடுள்ள எல்லாச் சேர்மங்களும் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள ஆறு அமைப்புகளில் ஏதாவது ஓர் அமைப்பில்தான் படிகமாகும். ஒவ்வொரு கூட்டு அமைப்புக்கும் ஒரு சேர்மத்தின் பெயர் கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது. கூட்டு அமைப்பின் ஆய எண் என்பது ஓர் அணு அல்லது அயனிக்குச் சுற்றியுள்ள அருகிலுள்ள அணுக்களாகும். போரன் நைட்ரைடு சேர்மத்தின் ஆய எண் மூன்று. சிங்க் சல்பைடின் ஆய எண் நான்கு. சோடியம் குளோரைடின் ஆய எண் ஆறு. சீசியம் குளோரைடின் ஆய எண் எட்டாகும். பெரும்பாலான கார உப்பீனிகளின் படிக அமைப்பு சோடியம் குளோரைடைப் போன்ற முகப்பு மைய கனசதுர அமைப்பையுடையதாகும். சீசியம் குளோரைடு, புரோமைடு, அயோடைடு இவைகள் பொருள் மைய கனசதுரக் கூட்டு அமைப்பில் படிகமாகின்றன.

சீசியம் அயனி சற்றுப் பெரியது. ஆகையால், அதைச் சுற்றி எட்டு உப்பீனி அயனிகளை அமரும்படி செய்யலாம். இதனாலேயே சீசியம் குளோரைடு, சீசியம் புரோமைடு, சீசியம் அயோடைடு சேர்மங்கள் பொருள் மைய கனசதுர வடிவத்தில் படிக மாகின்றன. கார உலோக அயனியின் கன அளவு குறையக் குறைய அதைச் சுற்றியிருக்கக் கூடும் அயனிகளின் எண்ணிக்கை யும் குறைகிறது. ஆகையால், சோடியம், பொடாசியம் முதலிய அயனிகளைச் சுற்றி ஆறு உப்பீனி அயனிகளேயிருக்கின்றன. இது முகப்பு மைய கனசதுரக் கூட்டு அமைப்பைத் தருகிறது.

எப்பொழுதும் நேர்மின் அயனி சிறியதாகவும், எதிர்மின் அயனிகள் பெரியதாகவும் இருக்கும். ஆகையால் $\frac{r+}{r-}$ என்ற விகிதம் பின்னமாக விருக்கும். இதன் மதிப்பு கூட்டு அமைப்பின் தன்மையை நிர்ணயிக்கிறது.

ஆய எண்	8	6	4
$\frac{r+}{r-}$	$>0{\cdot}73$	$0{\cdot}73-0{\cdot}41$	$0{\cdot}41-0{\cdot}22$

$r+$ — நேர்மின் அயனியின் ஆரம்
$r\ominus$ — எதிர்மின் அயனியின் ஆரம்

சில சமயங்களில் எதிர்மின் அயனியின் முனைவுகொள் திறனால் (polariability) எலெக்ட்ரான் கூட்டின் உருவம் மாற்றமடைந்து கூட்டு அமைப்பிலுள்ள நேர்மின் அயனிகளும் எதிர்மின் அயனிகளும் நெருக்கி வலுவுள்ளதாகப் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. CsCl-மாதிரிப் படிகங்களின் ஆய எண் எட்டாக விருந்தும் இக்காரணத்தினால்தான் அவை நிலையான தன்மையுடைய படிகங்களாக விருக்கின்றன. ஃபுளோரைடு போன்ற அயனிகளின் முனைவுகொள் திறன் மிகக் குறைவாதலால் ஃபுளோரைடு சேர்மங்களின் ஆய எண் ஆறாகவே இருக்கிறது.

அயனிப் பிணைப்பு சமவலுப் பிணைப்பாக மாறுவதற்கு உகந்த சேர்மங்களில் சிங்க் சல்பைடு (சிங்க் பிளெண்டு) கூட்டு அமைப்பைக் காணலாம். இதில் ஆய எண் நான்கு. ஒவ்வோர் அயனியையும் சுற்றி எதிர்மின் தன்மையுள்ள நான்கு அயனிகள் உண்டு என்பது இதன் பொருள். இது வைரத்தை ஒத்த கூட்டு அமைப்பைக் கொண்டது. சிங்க் ஆக்சைடு கூட்டு அமைப்பிலும் ஆய எண் நான்கே. குப்ரஸ் புரோமைடு, சில்வர் அயோடைடு, காட்மியம் டெல்லூரைடு, சிலிகன் கார்பைடு முதலிய சேர்மங்கள் சிங்க் பிளெண்டு மாதிரிக் கூட்டு அமைப்பை உடையவைகளாகும்.

AX_2 போன்ற சேர்மங்கள் எட்டு விதமான கூட்டு அமைப்பு மாதிரிகளில் படிகமாகலாம். கால்சியம் ஃபுளூரைடு போன்ற சேர்மத்தை எடுத்துக் கொண்டால் கால்சியம் அயனியின் ஆய எண் எட்டு. ஃபுளூரின் அயனியின் ஆய எண் நான்கு. டைட்டேனியம் ஆக்சைடு அல்லது ரூடைல் என்ற சேர்மத்திலும், காட்மியம் அயோடைடு என்ற சேர்மத்திலும், நேர்மின் அயனியின் ஆய எண் ஆறு. எதிர்மின் அயனியின் ஆய எண்

மூன்று. AX_2 போன்ற சேர்மங்களில் A-யின் ஆய எண்ணும் X-ன் ஆய எண்ணும் 2 : 1 என்ற விகிதத்திலிருக்கும். கால்சியம் ஃபுளூரைடு போன்ற கூட்டு அமைப்புகளின் ஆர விகிதம் $\frac{r+}{r-} > 0{\cdot}73$. ரூடைல் அல்லது காட்மியம் அயோடைடு கூட்டு அமைப்புக்கு ஏதுவாக இருக்கும் ஆர விகிதம் $\frac{r+}{r-} = 0{\cdot}41$-லிருந்து 0·73-க்குள் இருக்கும்பொழுதாகும். காட்மியம் அயோடைடு கூட்டு அமைப்பானது ஒரு தகட்டு அடுக்கு அமைப்பு (layer type) என்பதை மனத்தில் கொள்ள வேண்டும்.

அங்ககச் சேர்மங்களும் X-கதிர் படிக இயலும்

அங்ககச் சேர்மங்களின் படிகங்களில் மூலக்கூறினால் ஏற்படுத்தப்பட்ட கூட்டு அமைப்புகளே யுண்டு என்பதை X-கதிர் ஆய்வினால் கண்டறிந்திருக்கிறார்கள். மூலக்கூறே இப் படிகத்தில் அலகாகும். மூலக்கூறிலுள்ள அணுக்கள் சம வலுப் பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. அலிஃபாடிக் சேர்மங்களில் கார்பன் அணுக்கள் வைரத்தைப்போல் டெட்ரா ஹீட்ரல் அமைப்பிலிருக்கின்றன. ஒற்றைப் பிணைப்பில் இரண்டு கார்பன் மையங்களுக்கு நடுவிலுள்ள இடைத்தூரம் 1·54A°. இரட்டைப் பிணைப்பில் இரண்டு கார்பன் அணுக்களின் இடை தூரம் 1·32A°.

அரோமாடிக் சேர்மங்களில் முக்கியமாக பென்சீன் சேர்மங்களில் C-C இடைத்தூரம் $1{\cdot}40 \pm 0{\cdot}01$A° ஆகும். பென்சீன் வளையம் ஒரு சீர்மையுள்ள அறுகோணமாகும், இதிலிருந்து பென்சீனிலுள்ள கார்பன்-கார்பன் பிணைப்பு ஒற்றைப் பிணைப்புத் தன்மையையும், இரட்டைப் பிணைப்புத் தன்மையையும் ஒருங்கே கொண்ட உடன் இசைவு எலெக்ட்ரான் அமைப்பைக் கொண்டதாகும்.

செல்லுலோஸ், பட்டு, ரோமம் போன்றவை நார் போன்ற அமைப்புள்ளவையாக இருப்பினும் X-கதிர் ஆய்விலிருந்து அவைகள் யாவும் நீளமான ஊசி போன்ற போலிப் படிகங்களால் அமைக்கப்பட்டவையெனத் தெரியத் வருகிறது. இவைகளைச் சிறு படிகங்கள் (crystallites) என்பர். நாரின் நீளத்திற்கு இணைய (parallel) இந்தப் படிகங்களின் அச்சுகள் அமைந்திருக்கின்றன. இவைகள் சங்கிலித்தொடர்போல் இருப்பதால்தான்

அப் பொருள்கள் நார்த் தன்மையைப் பெற்றிருக்கின்றன. ரப்பரை நீட்டினாலும் இம் மாதிரி அமைப்பையே பெறலாம்.

வினாக்கள்

1. X-கதிர் ஆய்வும்-படிக அமைப்பும் என்பது பற்றி விரிவாக எழுதுக.

2. அங்ககச் சேர்மங்களின் உள்ளமைப்பைப் பற்றி X-கதிர் ஆய்வின் முடிவை விவரி.

3. புறவெளிக் கூட்டு அமைப்பு என்பது என்ன? சோடியம் குளோரைடின் புறவெளிக் கூட்டு அமைப்பை விளக்குக.

4. சோடியம் குளோரைடின் X-கதிர் படிக இயலைப் பற்றி விரிவாக ஒரு கட்டுரை எழுதுக.

5. வைரத்தின் படிக அமைப்புக்கும், கிராஃபைட்டின் உள்ளமைப்புக்கும் உள்ள வேறுபாட்டினை விளக்குக. அவைகளின் பண்புகளுக்கும் அவைகளின் உள்ளமைப்புக்கு முள்ள உறவினை விவரி.

6. சிறு குறிப்பு எழுதுக :

(a) X-கதிர் விளிம்பு விளைவு.

(b) குறைகடத்திகளின் அமைப்பும், அரிதில் கடத்திகளின் படிக அமைப்பும்.

(c) படிகங்களின் பிரிவுகள்.

(d) மில்லர் குறியீடுகள்.

(e) படிகச் சீர்மைகள்.

7. உலோகப் பிணைப்பின் பட்டைக் (band) கொள்கையை விவரி.

(8) X-கதிர் நிறமாலைமானியைப் படிகம் உள்ளமைப்பை ஆயப் பயன்படுத்துவதில் கையாளப்படும் வெவ்வேறு முறைகள் யாவை? லோவின் ஒளிப்படத்திற்கும், பிராக்கின் ஒளிப் படத்திற்குமுள்ள வேறுபாட்டினை விளக்கமாக எழுது.

கலைச்சொல் அகராதி

(ஆங்கிலம்—தமிழ்)

A

Absolute	—	தனி
Absolute temperature	—	தனி வெப்பநிலை
Absolute zero	—	தனி சூன்ய வெப்பநிலை
Absorption	—	உறிஞ்சல்
Absorption spectrum	—	உட்கவர் நிறமாலை
Acceleration	—	முடுக்கம்
Accurate	—	துல்லியம்
Acetic acid	—	அசெட்டிக் அமிலம்
Acid-form	—	அமில வடிவம்
Activated complex	—	கிளர்வுற்ற இடைநிலை
Activation energy	—	கிளர்வுகொள் ஆற்றல்
Active centre	—	கிளர்வுகொள் மையம்
Addition reaction	—	கூட்டுவினை
Adsorption	—	பரப்புக் கவர்ச்சி
Alcohol	—	ஆல்கஹால்
Alkali metals	—	கார உலோகங்கள்
Alkaline earth metals	—	காரமண் உலோகங்கள்
Allotropy	—	புற வேற்றுமை
Alloy	—	உலோகக் கலவை
Alternating current	—	மாற்ற மின்னோட்டம்
Amalgam	—	ரசக்கலவை
Amorphous	—	படிக உருவமற்ற
Amphoteric	—	ஈரியல்புள்ள
Analyser	—	பகுப்பான்

Analysis — பகுப்பு
Analytical chemistry — பகுப்பு ஆய்வு வேதியியல்
Angle of incidence — படுகோணம்
Angle of rotation — சுழற்கோணம்
Anion — நேர் அயனி
Anode — நேர் மின்முனை
Anticathode — எதிர் எதிர்மின்வாய்
Apparent — வெளிப்படை
Approximate — தோராயமான
Aqueous tension — நீராவியின் அழுத்தம்
Arc — பிறை, வில்
Association — இணக்கம்
Asymmetric — சீர்மையற்ற
Atmosphere — வாயுமண்டலம்
Atombomb — அணுகுண்டு
Atomic fission — அணுக்கருப் பிளவு
Atomic fusion — அணுக்கரு இணைப்பு
Atomicity — அணுக்கட்டு எண்
Atomic number — அணு எண்
Atomic spectra — அணு நிற நிரல்
Autocatalyst — சுயவேக மாற்றி
Axis — அச்சு

B

Bad conducter — அரிதிற் கடத்தி
Band spectra — பட்டை நிரல்
Barometer — பாரமானி
Base metal — மட்ட உலோகம்
Basicity — காரத்துவம்
Bath — தொட்டி
Beam of ray — ஒளிக்கற்றை
Beckmann rearrangement — பெக்மன் இடமாற்றம்
Biochemical — உயிர் வேதியியல்
Body-centred cube — பொருள் மைய கனசதுரம்
Boiling point — கொதிநிலை
Bond — பிணைப்பு
Bond distance — பிணைப்பு தூரம்

Bond length — பிணை நீளம்
Borax bead — வெண்காரமணி
Brittle — நொறுங்கும்
Burette — ப்யூரெட்

C

Calorie — கலோரி
Cannizzaro reaction — கானிசாரோ வினை
Cannonical — விதிக்குட்பட்ட
Capillary tube — நுண்குழாய்
Catalyst, heterogeneous — பல படிக்கான வினைவேக மாற்றி
Catalyst homogenous — ஒரு படிக்கான வினைவேக மாற்றி
Cathode — எதிர் மின்வாய்
Cathode ray — எதிர் மின்கதிர்
Cation — எதிர் அயனி
Cell (crystal) — கூடு
Cell (electricity) — (மின்) கலம்
Centre of symmetry — சீர்மை, மையம்
Centrifugal — மைய விலக்கு
Charge (electrical) — (மின்) ஊட்டம், சுமை
Chelate — கொடுகிணைப்பு
Chemistry — வேதியியல்
Chemistry, inorganic — கனிம வேதியியல்
Chemistry, organic — கரிம வேதியியல்
Chemistry, physical — பௌதிக வேதியியல்
Chemistry, theoretical — அறிமுறை வேதியியல்
Chemistry, macro — பேரளவு வேதியியல்
Chemistry, micro — நுண்ணளவு வேதியியல்
Chemistry, semimicro — சிற்றளவு வேதியியல்
Chemical bond — வேதிப் பிணைப்பு
Chlorination — குளோரின் ஏற்றம்
Classification — வகையீடு
Clathrate compound — கிளாத்ரேட், அடைவுச் சேர்மம்
Cloud chamber — மேகக் கலம்
Coefficient of viscosity — பாகுநிலைக் குணகம்

Collision diameter — மோதல் விட்டம்
Colloid — கூழ்
Complex — அணைவு
Compound — சேர்மம்
Concentration — அடர்வு
Conductivity — கடத்துதிறன்
Configuration — உருவ அமைப்பு
Conical flask — கூம்புக் குடுவை
Conjugate acid and base — இணை அமிலம், இணை உப்பு மூலம்
Consecutive reaction — அடுத்தடுத்து நிகழ்வினை
Conservation — அழியாத்தன்மை
Constant — மாறிலி
Connection — சலனம்
Converge — குவி
Continuity — தொடர்ச்சி
Co-ordinate (X,Y,Z) — ஆயம்
Coordinate covalency — (ஈதல் அல்லது ஆய) சமவலுப் பிணைப்பு
Core — உள்ளகம்
Cork — தக்கை
Correction — திருத்தம்
Counter — எண்ணி
Covalent bond — சமவலுப் பிணைப்பு
Cracking — பிளத்தல்
Crest — முகுடு
Critical — நிலைமாறும்
Crystal — படிகம்
Crystallite — சிறுபடிகம்
Crystallograph — படிக வியல்
Current — மின்னோட்டம்
Curve — வளைகோடு

D

Debye unit — டிபை அலகு
Decay — அழிவு
Decompose — சிதைவு

Definition — வரைவிலக்கணம், வரையறை
Deflection — திசை விலகல்
Degradation — தாழ்வுவினை
Degree — தரம்
Density — செறிவு, அடர்த்தி
Diagonal — மூலை விட்டம்
Diaphragm — இடைத்திரை, விதானம்
Dielectric constant — மின் கடத்தாத் திறன் மாறிலி
Differentiation — வகைக்கெழு காணல்
Diffusion — விரவுதல், பரவல்
Dilute — நீர்த்த
Dimer — இருபடி
Dimerisation — இருபடியாக்கல்
Dipole moment — இருமுனை திருப்புதிறன்
Directional — திசையளவு
Discharge — மின் இறக்கம்
Dispersion effect — பிரிகை விளைவு
Displace — இடப்பெயர்ச்சி
Dissociation — பிரிகை
Distortion — உருக்குலைவு
Double bond — இரட்டைப் பிணைப்பு
Double refraction — இரட்டை ஒளிவிலகல்
Dry — உலர்த்தி

E

Efficiency — திறன்
Electric field — மின்புலம்
Electrode — மின்முனை
Electrode potential — மின் அழுத்தம்
Electrolysis — மின் பகுப்பு
Electrolyte — மின்பகு பொருள்
Electromagnet — மின்காந்தம்
Electron — எலெக்ட்ரான்
Electron diffraction — எலெக்ட்ரான் கோணல்
Electron acceptor — எலெக்ட்ரான் வாங்கி
Electron donor — எலெக்ட்ரான் வழங்கி

Electronegativity — எதிர்மின் தன்மை
Electrophoresis — மின்முனைக் கவர்ச்சி
Electrostatic — நிலைமின்
Electrovalent — மின்வலுப் பிணைப்பு
Elements of symmetry — சீர்மை உருவங்கள்
Emission — வெளிவிடு
Emulsion — பால்மம்
Enantiomorphous — எதிர் வடிவத் தன்மையுள்ள
Endothermic — வெப்பம் கொள்
Energy — ஆற்றல்
Energy potential — நிலைப்பண்பு ஆற்றல்
Energy translational — பெயர்ச்சி ஆற்றல்
Energy vibrational — அதிர்வு ஆற்றல்
End point — முடிவு நிலை
Enol — ஈனல்
Equation — சமன்பாடு
Equilibrium — சமநிலை
Equivalent conductivity — சமான எடை மின் கடத்து திறன்
Equivalent weight — சமான எடை
Ester — எஸ்ட்டர்
Exchange — பரிமாற்றம்
Excited state — கிளர்ச்சிநிலை
Experiment — சோதனை

F

Face centered cell — முகப்பு மையக்கூடு
Factor — குணகம்
Field — புலம்
Filtrate — வடிநீர்
First order — முதல் வகை
Fission — பிளப்பு
Farmation — தோன்றல்
Formula — வாய்பாடு
Fraction — பின்னம்
Fractional crystallisation — பின்னப் படிக முறை
Free radical — தனி உறுப்பு

Frequency — அலைவு எண், அதிர்வு எண்
Fraction — உராய்வு
Fuel — எரிமம்
Function — செயல்புரி

G

Gas — வாயு
Gel — களி
Geometric isomerism — வடிவ ஐசோமெரிசம்
D (+) glucose — D (+) குளுக்கோஸ்
Glaneing angle — தொடுகோணம்
Goniometer — கோணமானி
Graduate — குறியிடப்பட்ட
Graph — வரைகோடு
Grating — கீற்றணி
Gravitational acceleration — புவி ஈர்ப்பு முடுக்கம்
Ground state — அடிநிலை
Group — பிரிவு, பத்தி, தொகுதி

H

Half life — அரை வாழ்வு
Halide — ஹாலைடு
Heavy water — கன நீர்
Hexagonal — அறுகோணம்
Homologus series — படி வரிசை
Hybridisation — இனக்கலப்பு ஆக்கல்
Hydrogen bond — ஹைட்ரஜன் இணைப்பு
Hydrolysis — நீரால் பகுத்தல்
Hypothesis — கற்பிதக் கொள்கை

I

Ideal — இலட்சிய
Ignite — சுடுதல்
Indicator — நிறங்காட்டி

Inductive effect — எலெக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவு
Infinite — எல்லையற்றது
Infinity — முடிவிலாத
Infra red — புறச்சிவப்பு
Inorganic — கரிம
Intensity — செறிவு
Interface — பொதுமுகம்
Internal combustion — அகதகனம்
Interpenetrate — ஊடுருவுதல்
Intermolecular — மூலக்கூறுகள் இடைப்பட்ட
Intramolecular — மூலக்கூறின் உட்சார்ந்த
Ionization — அயனியாக்கல்
Ionization chamber — அயனிக்கலம்
Isobar — ஐசோபார்
Isomorphism — ஒத்தவடிவுடைமை
Isotope — ஐசோடோப்

K

Keto — கீட்டோ
Kinetic theory — இயக்கக் கொள்கை

L

Laevorotatory — இடப்புறம் சுழற்றக்கூடிய
Latent heat — உள்ளுறை வெப்பம்
Lattice — கூட்டு அமைப்பு
Layer lattice — தகட்டு அடுக்குக் கூட்டு அமைப்பு
Limit — எல்லை
Linear — நெடுக்கை
Liquid — நீர்மம்
Lubricant — மசகு
Luminiscence — ஒளிர்வு

M

Macro — பேரளவு
Magnet — காந்தம்

Magnetic susceptibility — காந்த ஏற்புதிறன்
Mass — நிறை
Mass spectrograph — நிறைநிரல் வரையி
Mechanism — வழிமுறை
Melting point — உருகுநிலை
Mesomeric effect — உடன் இசைவு விளைவு
Metallic bond — உலோகப் பிணைப்பு
Metalloid — உலோகப் போலி
Method — முறை
Miller indices — மில்லர் குறிகாட்டிகள்
Mixture — கலவை
Moderator — தணிப்பான்
Molecule — மூலக்கூறு
Molecular orbital — மூலக்கூறு ஆர்பிட்டல்
Molecular refraction — மூலக்கூறு விலக்கம்
Moment — திருப்புதிறன்
Moment of Inertia — நிலைமத் திருப்புதிறன்
Momentum — உந்தம்
Monoatomic — ஓரணு

N

Negative ion — எதிர்மின் அயனி
Neutral — நடுநிலை
Neutralize — நடுநிலையாக்கு
Normal — இயல்பு, நார்மல்
Nucleus — உட்கரு
Nuclear reactor — அணு உலை

O

Octahedral — எண்முக
Octet — எட்டெண் கூட்டம்
Optical activity — ஒளி சுழற்றும் தன்மை
Optical exalatation — ஒளி மிகைப்பு
Orbit — ஆர்பிட், சுற்றுப்பாதை
Organic — கரிம, அங்கக
Orientation — ஆற்றுப்பணி

Osmosis — சவ்வூடு பரவுதல்
Oxide — ஆக்சைடு

P

Packing fraction — கட்டுப் பின்னம்
Parabola — பாராவளைய
Parallel — இணைந்த
Partition coefficient — பகுத்தல் குணகம்
Period — வரிசை
Periodical table — ஆவர்த்தன அட்டவணை
Periodic classification — ஆவர்த்தன வகையீடு
Photochemical — ஒளி வேதியியல்
Photograph — ஒளிப்படம்
Plane — தளம்
Plane of symmetry — சீர்மைத் தளம்
Polarization — தளவிளைவு
Polarized light — முனைவுகொள் ஒளி
Polarizer — தளவிளைவி
Polyatomic — பல்லணு
Polymer — பலபடி
Porous — நுண்துளை மலிந்த
Positive ion — நேர்மின் அயனி
Potential — (மின்) அழுத்தம்
Pressure — அழுத்தம்
Primary — ஓரிணைய
Principle — தத்துவம்
Prism — பட்டகம்
Product — விளைபொருள்
Projectile — எறிபொருள்
Pseudo — போலி
Purple — கருஞ்சிவப்பு

Q

Quadrupole — நான்முனைவு
Qualitative — பண்பறி
Quantitative அளவறி

Quantum mechanics — குவான்டம் இயக்க இயல்
Quartz — படிகக்கல்

R

Racemic mixture — சுழிமாய் கலவை
Racemisation — இடவலம்புரி சமநிலையாக்கல்
Radioactive — வீசுகதிர்
Radical — உறுப்பு
Range — நெடுக்கம்
Rate constant — வேகமாறிலி
Reactant — வினைப்பொருள்
Reaction mechanism — வினைவழிமுறை
Reactive methylene — ஊக்கமுள்ள மெதிலீன்
Rearrangement — இடமாற்றம்
Reciprocal proportion — தலைகீழ் விகிதம்
Reflected light — மீள்கதிர்
Reflection grating — மீள்கீற்றணி
Refraction — ஒளி விலகல்
Refractive index — ஒளிவிலகல் எண்
Resolution — பகுப்பு
Resonance — உடன் இசைவு
Reversible reaction — நேர் எதிர்வினை
Rotation — சுழற்சி
Rule — விதி
Rusting — துருப்பிடித்தல்

S

Saturated — பூரித, தெவிட்டிய
Science — அறிவியல்
Secondary — சரிணைய
Semipolar — குறைமுனைவு, அரைமுனைவு
Series — தொடர்
Shell — கூடு
Simple cube — எளிய கனசதுரம்
Slit — வெட்டுத்துளை

Solution	—	கரைசல்
Space lattice	—	புறவெளிக் கூட்டு அமைப்பு
Specific conductance	—	நியம மின் கடத்துதிறன்
Specific heat	—	வெப்ப எண்
Specific rate	—	திட்டவேகம்
Specific rotation	—	தன் திருப்பு எண்
Spectrograph	—	நிரல் வரைவி
Spectroscope	—	நிறமாலைகாட்டி
Spectrum	—	நிறமாலை
Stable	—	நிலையான
Standard	—	நியமமாக
Strain	—	நிலைத்திரிபு
Strong acid	—	வீரிய அமிலம்
Strucıure	—	உள்ளமைப்பு
Sub-shell	—	துணைக் கூடு
Substituent	—	பதிலி, பதிலீடு
Surface tension	—	பரப்பு இழுவிசை
Suspension	—	தொங்கலாக
Symmetrical	—	சமச்சீரான
Symmetry	—	சீர்மை
Synthesis	—	தொகுப்பு

T

Tautomerism	—	இயங்கு சமநிலை
Temperature	—	வெப்பநிலை
Tertiary	—	மூவிணைய
Test-tube	—	சோதனைக் குழாய்
Theory	—	கொள்கை
Theoretical	—	அறிமுறை
Three-dimension	—	மும்மைப் பரிமாணம்
Titrate	—	தரம்பார்த்தல்
Transitional	—	இடைநிலை
Transmutation	—	கருமாற்றம்
Trough	—	பள்ளம்
Typical element	—	அடையாளத் தனிமம்

U

Ultraviolet — புற ஊதா
Uniform — ஒரே சீரான
Uncertainty — ஐயப்பாடு
Unit cell — அலகு கூடு
Unsymmetric — சமச்சீரற்ற

V

Vacuum — வெற்றிடம்
Valency — இணைதிறன்
Vapour — ஆவி
Velocity — திசைவேகம்
Visible — கண்ணுறும்
Voltameter — மின் முறிகலம்

W

Walden *i*nversion — வால்டன் சுழிமாற்றம்
Wave — அலை
Wave length — அலை நீளம்
Wave mechanics — அலை இயக்கவியல்
Wave number — அலை எண்

X

X-ray — X-கதிர்
X-ray spectrometer — X-கதிர் நிரல் அளவி

Z

Zeropoint energy — அடிநிலை ஆற்றல்
Zwitter ion — இருமுனை அயனி, அயனி ஸ்விட்டர்

கல்லூரி நூல் வெளியீட்டு இயக்குநரகம்

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

சென்னை

1970 ஜனவரிவரை வெளியிட்டுள்ள நூல்கள்

பொருளாதாரம்

			ரூ.	பை.
*1.	பொருளாதாரம்—I	சி. வேலாயுதம்	6	50
*1-A.	,, —II	,,	9	00
*2.	சோவியத் பொருளாதார வளர்ச்சி	டாக்டர் எம். ஜே: கே. தவராஜ்	4	25
*3.	அமெரிக்கப் பொருளாதாரம்	,,	4	50
*4.	பொருளாதாரச் சிந்தனை வரலாறு	சோணாசலம்	7	00
*5.	பன்னாட்டு வாணிபம்	மு. ஆரோக்கியசாமி	6	00
6.	புதுமைப் பொருளாதாரக் கூறுகள்	திருமதி ஆர். தாமரஜாட்சி	12	00
7.	பொருளாதாரம்—ஓர் அறிமுகம்—I	தி. சி. மோகன்	12	00
8.	,, ,, —II	எம். ஏ. அபூர்வசாமி, பி. வி. ஸ்ரீநிவாசன்	10	75
9.	பொருளாதாரக் கோட்பாடு வளர்ந்த வரலாறு	க. முத்தையன்	7	00
10.	பணவியலும் பாங்கியலும்—I	சி. வேலாயுதம்	6	75
*11.	,, —II	,,	11	50
*12.	நவீன பாங்கு இயல்	க. வெற்றிவேல்	7	50
*13.	இந்தியச் செலாவணியும் பாங்கு முறையும்	பி. வி. ஸ்ரீநிவாசன்	5	50
*14.	அரசாங்க நிதி இயல்	அர. சேஷாசலம்	4	75
15.	இந்தியப் பொருளியல்—I	எம். பாலசுப்பிரமணியன்	10	00
16.	,, —II	எம். லூர்துநாதன்	4	25

*மூலநூல் (Original Book)

பொருளாதாரம்—(தொடர்ச்சி)

				ரூ.	பை.
17.	நமது பொருளாதாரப் பிரச்சினை—I	சி. சுந்தரராஜன்	...	10	75
18.	,, ,, —II	எஸ். குழந்தைநாதன்	...	10	50
19.	இங்கிலாந்தின் பொருளாதார வரலாறு-I	கீ. சீ. இராமசாமி	...	6	00
20.	,, ,, —II	,,	...	6	00
21.	அமெரிக்காவின் நவீன பொருளாதார வளர்ச்சி	தி. சி. மோகன்	...	5	00
22.	அமெரிக்கப் பொருளாதார வரலாறு—I	மு. க. சுப்பிரமணியம்	...	11	00
23.	,, ,, —II	பி. வி. சீனிவாசன்	...	6	00
24.	,, ,, —III	,,	...	6	50
25.	அரசாங்க நிதியியலின் பொருளாதாரம்—I	ம. குமாரசாமி	...	10	00
26.	,, ,, —II	அர. சேஷாசலம்	...	9	50
27.	இந்தியாவின் பொருளாதார வளர்ச்சி—I	தே. வேலப்பன்	...	10	00
28.	,, ,, —II	ஜி. சிதம்பரம்	...	8	00
29.	பணம்—சிறு விளக்கம்	கோ. இராதாகிருஷ்ணன்	...	10	00
30.	வணிக இயலின் தத்துவங்கள்	கு. ஆளுடையபிள்ளை	...	9	50
31.	பத்தொன்பதாம் நூற்றூண்டில் கிரேட் பிரிட்டனில் தொழில்-வாணிகப் புரட்சி	சூ. ரா. கருப்பண்ணன்	...	11	00
32.	பென்ஹாம் பொருளாதாரம்—I	ஏ. குழந்தை	...	11	00
33.	,, —II	எஸ். குழந்தைநாதன்	...	7	00
34.	வரவுசெலவுத் திட்டம்	ஆர். ரங்காச்சாரி	...	6	00
35.	பன்னாட்டுப் பொருளாதாரம்—I	ஏ. குழந்தை	...	7	50
36.	,, —II	கே. எஸ். இராமசாமி	...	9	00
37.	பொருளாதார ஆய்வு நூல்—I	கோ. இராதாகிருஷ்ணன்	...	7	75
38.	,, —II	,,	...	7	00
39.	வளர்ச்சியுறுத நாடுகளின் அரசாங்க நிதியியல்	க. வெற்றிவேல்	...	4	25
40.	வளர்ச்சி குறைந்த நாடுகளின் முதலாக்கம் பற்றிய சிக்கல்கள்	மா. குமாரசாமி	...	5	50
41.	1939 முதல் இந்தியாவில் பணவீக்க விலை போக்குகள்	சி. சுந்தரராஜன்	...	7	50

42.	பொருளாதார வளர்ச்சி பற்றிய கட்டுரைகள்	எம். கே. சுப்பிரமணியம்	7	75
43.	இந்தியப் பொருளாதார வரலாறு (1857-1956)—I	ம. திருநாவுக்கரசு	7	00
44.	பொருளாதாரம் ஓர் அறிமுகம்	பு. வி. சீனிவாசன்	6	25

வரலாறு

*45.	பிரிட்டன் வரலாறு—I	கி. ர. அனுமந்தன்	4	50
*46.	,, —II	,,	3	50
*47.	,, —III	,,	7	25
*48.	ஐரோப்பிய வரலாறு—I	டி. வி. சொக்கப்பா	4	50
49.	ஐரோப்பா—கடந்த ஐந்து நூற்றாண்டு காலச் சரித்திரம்	வை. விருத்தகிரீசன்	15	00
50.	இங்கிலாந்து வரலாறு—I	இரா. அண்ணாமலை	13	00
51.	,, —II	பா. மாணிக்கவேலு	13	00
52.	,, —III	என். ஜே. ராஜகோபால்	8	00
53.	,, —IV	,,	8	00
54.	இங்கிலாந்தின் வரலாறு—I	க. த. திருநாவுக்கரசு	15	00
55.	,, —II	எம். எக்ஸ். மிராண்டா	8	00
56.	,, —III	,,	5	00
57.	இந்தியாவின் சிறப்பு வரலாறு—I	தி. வெ. குப்புசாமி	7	50
58.	,, ,, —II	ஏ. உஸ்மான் ஷெரீப்	9	00
59.	,, ,, —III	அ. பாண்டுரங்கன்	11	00
60.	கிரேக்க நாட்டு வரலாறு—I	சைமன் ஜ. எஸ். பாக்கியநாதன்	7	50
61.	,, —II	,,	7	00
62.	,, —III	பி. இராமானுஜம் தேவதாஸ்	7	75
63.	ஆக்ஸ்ஃபோர்டின் இந்திய வரலாறு—I	தி. வெ. குப்புசாமி	8	25
64.	,, ,, —II	ஏ. உஸ்மான் ஷெரீப்	7	50
65.	,, ,, —III	க. த. திருநாவுக்கரசு	10	50

*மூலநூல் (Original Book)

வரலாறு—(தொடர்ச்சி)

			ரூ.	பை.
66.	முகலாயப் பேரரசு—I	... ஏ.உஸ்மான் ஷெரீப்,எம்.எக்ஸ்.மிராண்டா ...	7	50
67.	,, —II	... எம். எக்ஸ். மிராண்டா, பா. மாணிக்கவேலு ...	7	75
68.	ஆங்கில அரசியலமைப்பின் வரலாறு—I	... வை. விருத்தகிரீசன் ...	7	50
69.	,, ,, —II	... வை. விருத்தகிரீசன், இரா. அண்ணாமலை ...	6	75
70.	,, ,, —III	... இரா. அண்ணாமலை, பா. மாணிக்கவேலு ...	6	50
71.	,, ,, —IV	... பா. மாணிக்கவேலு ...	7	00
72.	ஆங்கிலேயரின் சமுதாய வரலாறு—I	... சி. ஈ. இராமச்சந்திரன் ...	6	50
73.	,, ,, —II	... சி. ஈ. இராமச்சந்திரன், இரா. ஆலாலசுந்தரம் ...	6	75
74.	,, ,, —III	... ஆர். ஆலாலசுந்தரம் ...	6	50
75.	இந்தியாவில் முகலாயரின் ஆட்சி—I	... பா. மாணிக்கவேலு ...	5	00
76.	,, ,, —II	... ஏ. உஸ்மான் ஷெரீப் ...	6	00

அரசியல்

*77.	அரசியல் அமைப்புகள்	... ஜே. இராமச்சந்திரன் ...	4	62
78.	அரசாங்கத்தின் வரலாறு	... மோ. கிளாரன்சு, டி. டி. பெலிக்ஸ் ...	7	50
79.	இந்திய அரசியலமைப்பு	... வீ. கண்ணையா ...	4	75
80.	அரசியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்	... டி. செல்லப்பா ...	8	50
81.	தற்கால அரசியல் அமைப்புகள்	... மோ.வள்ளுவன் கிளாரன்சு ...	8	50
82.	பன்னாட்டு அரசியல்—I	... திருமதி நூர்ஜஹான் பாவா ...	16	00
83.	,, —II	... ,, ...	13	25
84.	பொதுத்துறை ஆட்சி இயல்—I	... வீ. கண்ணையா ...	9	00
85.	,, ,, —II	... அ. ஜெகதீசன் ...	7	25
86.	பொதுத்துறை ஆட்சியியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்—I	... வீ. கண்ணையா ...	7	50
87.	,, ,, ,, —II	.. டி. செல்லப்பா ...	7	50

88.	இந்திய அரசியலமைப்புத் திட்டம்	தி. வெ. குப்புசாமி, எஸ். சுப்பிரமணியன்	9	25
89.	இந்திய ஆட்சி அமைப்புமுறை வளர்ச்சி—I	வீ. கண்ணையா	6	25
90.	,, ,, ,, —II	வீ. கண்ணையா, கி. ர. அனுமந்தன்	5	75
91.	,, ,, ,, —III	கி. ர. அனுமந்தன்		
*92.	மக்கள் ஆட்சி	க. சந்தானம்	4	25
93.	1919 முதல் சர்வதேச உறவுகளும் உலக அரசியலும்	என். ஜே. ராஜகோபால்	7	25
94.	சமூக, அரசியல் கொள்கையின் அடிப்படைகள்	மோ. வள்ளுவன் கிளாரன்ஸ்	7	00
95.	அரசியலமைப்புச் சட்ட ஆய்வுக்கு ஓர் அறிமுகம்—I	பா. சூரியநாராயணன்	5	75
96.	,, ,, ,, —II	பா. சூரியநாராயணன், கி. ர. அனுமந்தன்	6	00
97.	,, ,, ,, —III	கி. ர. அனுமந்தன்	5	75

உளவியல்

98.	குழந்தை உளவியல்—I	கி. ர. அப்புள்ளாச்சாரி	8	00
99.	,, —II	,,	7	00
100.	உட்கவர் மனம்	சி. ந. வைத்தீஸ்வரன்	7	00
101.	இளையோர் உளவியல்—I	தி. இரா. அரங்கராசன்	12	00
102.	,, —II	,,	9	00
103.	சமூக உளவியல்	என். வேதமணி மானுவேல்	9	25
104.	பிறழ்நிலை உளவியல்	அ. பெசன்ட் கிரீப்பர்ராஜ்	11	00
105.	பித்தரின் உள்ளம்	,,	3	00
*106.	குமர உள்ளம்	டாக்டர் மு. அறம்	6	25

*மூலநூல் (Original Book)

தத்துவம்

			ரூ.	பை.
107.	இந்து சமயத் தத்துவம்	ஞா. ராஜாபகதூர்	5	50
*108.	அறிவு ஆராய்ச்சி இயல்	ஆர். ராமானுஜாச்சாரி	3	50
*109.	மேலைநாட்டுத் தத்துவம்	ஆர். எஸ். தேசிகன்	3	50
110.	அத்துவித தத்துவம்	கோ. மோ. காந்தி	6	50
111.	ஆங்கிலேயப் பயன்வழிக் கொள்கையினர்	மோ. வள்ளுவன் கிளாரன்சு	5	50
112.	இந்தியத் தத்துவம்—I	வ. அ. தேவசேனாபதி, பா. நா. சண்முகசுந்தரம்	3	50
113.	,, —II	,,	6	00
114.	மெய்ப்பொருளியல்—ஓர் அறிமுகம்—I	சி. இராமலிங்கம்	6	00

அறவியல்

115.	அறவியல்—ஓர் அறிமுகம்—I	கோ. மோ. காந்தி	8	50

அளவையியல்

116.	அளவையியல்—தொடக்க நூல்	கி. ர. அப்புள்ளாச்சாரி	2	50

மானிடவியல்

117.	மானிடவியல்	ம. சு. கோபாலகிருஷ்ணன்	4	75
118.	பண்பாட்டுக் கோலங்கள்	கி. பூ. சுப்பிரமணியம்	5	50
*119.	இந்தியாவில் குடியானவர் வாழ்க்கை	எஸ். இலட்சுமி	3	50

சமூகவியல்

120	சமூகவியலின் அடிப்படைக் கோட்பாடுகள்	ஜே. நாராயணன்	10	50

புவியியல்

121.	ஆசியா—I	கொ. சேஷ. நரசிம்மன்	9	50
122.	,, —II	,,	8	75
123.	ஐரோப்பாக் கண்டத்தின் புவியியல்	ஏ. எஸ். நாராயணன்	8	50
*124.	தென்கிழக்கு ஆசியா	ஜி. கிருஷ்ணமூர்த்தி	8	50
*125.	வட அமெரிக்கா	குமாரி இரா. அலமேலு	8	25
*126.	தென் அமெரிக்கா	எம். என். பத்மநாபன்	9	00
*127.	தென் கண்டங்கள்—ஆஸ்திரேலியா	திருமதி எச். நியூமன்	4	00
*128.	,, —ஆஃப்ரிக்கா	எஸ். முத்துக்கிருஷ்ணக் கரையாளர்	3	25
*129.	புவிப்புறவியல்—II	நா. அனந்தபத்மநாபன்	6	00
*130.	செய்முறைப் புவியியல்	சு. ஜெயச்சந்திரன்	9	00
*131.	மக்கட்பரப்பியல்	வி. எஸ். அனந்தபத்மநாபன்	6	25
*132.	சமுத்திரவியல்	கோ. இராமசாமி	6	50
133.	காலநிலை இயல்—I	கொ. சேஷ. நரசிம்மன்	10	00
134.	,, —II	,,	5	00
135.	காலநிலை இயல்	திருமதி இராதா	10	00
136.	வளியியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்	கோ. இராமசாமி	11	00
137.	புவி அமைப்பு இயல்	சி. விஸ்வநாதன்	4	75
138.	பௌதிகப் புவியியலும் புவியமைப்பியலும்	கோ. இராமசாமி	6	00
139.	சிஷோமின் வாணிகப் புவியியல்—I	எஸ். மாணிக்கம்	9	50
140.	,, ,, —II	எம். கார்த்திகேயன்	12	00
141.	,, ,, —III	சி. எஸ். நரசிம்மன்	5	75

*மூலநூல் (Original Book)

புள்ளியியல்

			ரூ.	பை.
*142.	புள்ளியியல்—அறிமுகம்	சு. வைத்தியநாதன்	10	00
143.	புள்ளியியல் முறைகள்—I	கோ. சண்முகசுந்தரம்	10	00
144.	,, —II	கே. ஆர். இராஜகோபாலன்	14	00
145.	நம்மைச் சுற்றியுள்ள பேரண்டம்	தி. வி. லட்சுமிநரசிம்மன்	6	50

உயர் கணிதம்

*146.	ஆயத்தொலை வடிவகணிதம்	டி. கே. மாணிக்கவாசகம் பிள்ளை	12	50
*147.	வகை நுண்கணிதம்	,,	8	00
*148.	தொகை நுண்கணிதம்	தி. கோவிந்தராசன்	9	00

விலங்கியல்

*149.	விலங்கியல்	பெ. மா. அண்ணாமலை, இரா. முருகேசன்	12	00

பௌதிகவியல்

150.	ஒளி நூல்	ச. சம்பத்து	10	00

விஞ்ஞானம்

*151.	வானவெளி வெற்றி	டாக்டர் எம். ஏ. தங்கராஜ்	6	00
*152.	ரேடியோ	,, பி. திருஞானசம்பந்தம்	4	75
*153.	எக்ஸ்-கதிர்கள்	பெ. நா. அப்புசாமி, ஜே. பி. மாணிக்கம்	4	50
*154.	பாம்புகள்	பெ. மா. அண்ணாமலை	3	50
*155.	தாவரம்—வாழ்வும் வரலாறும்	டாக்டர் கு. சீனிவாசன்	8	00
*156.	கரும்பு	கு. பெரியசாமி	4	00
*157.	தாவரங்களின் வாழ்வியல்	எஸ். சுந்தரம்	6	50

மருத்துவம்

*158.	நீரிழிவு—க்ஷயரோகம்	டாக்டர் ஜி. வேங்கடசாமி, டாக்டர் ஏ. கதிரேசன்	2 50
159.	மகப்பேறும் மாதர் நோயும்	டாக்டர் (குமாரி) மணிமேகலை	8 25
*160.	பாக்டீரியா	சு. சுந்தரம்	2 50
161.	புற்றுநோய்	அ. கதிரேசன்	3 50
162.	உடலியங்கியல்—I	டாக்டர்கள் ஜி. வேங்கடசாமி, டி. சரோஜினி, எஸ். கே. துரைராஜ், ஆர். சேது	6 75
163.	,, —II	,, ,,	5 50
164.	என்புருக்கி நோய்	டாக்டர் அ. கதிரேசன்	7 25

பொறியியல்

165.	நீங்களே உங்கள் வீட்டைக் கட்டலாம்	கே. வி. கிருஷ்ணராஜ், சி. ஆர். சுப்பிரமணியம், ஆர். இராமசாமி, கே. வேணுகோபால்	8 50

கூட்டுறவு

166.	உலகக் கூட்டுறவு இயக்கம்	அ. வேல்மணி	5 50

சட்டம்

167.	குற்றவியல் சட்டம்	எம். சண்முகசுப்பிரமணியம்	10 00

* மூலநூல் (Original Book)

பொது நூல்கள்

			ரூ.	பை.
168.	மகாத்மா காந்தி	சரஸ்வதி தங்கையன்	3	25
169.	விவசாயப் புரட்சி	வி. கார்த்திகேயன்	8	00
*170.	சேமக் கை-நூல்	ஆ. சுப்பிரமணியம்	2	50
*171.	முற்காலச் சோழர் கலையும் சிற்பமும்	எஸ். ஆர். பாலசுப்பிரமணியம்	9	00
*172.	உணவும் ஊட்டமும்	தி. வேங்கடகிருஷ்ணய்யங்கார்	4	50

புகுமுக (P.U.C.) வகுப்புகளுக்குரியவை

			ரூ.	பை.
*173.	உலக வரலாறு	டி. ஆர். இராமச்சந்திரன்	4	00
*174.	பொருளாதாரம்	ஜி. சிதம்பரம்	2	75
*175.	வணிகவியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்—I	கு. ஆளுடைய பிள்ளை	2	50
*176.	,, ,, —II	,,	2	25
*177.	பௌதிகம்	டாக்டர் பி. திருஞானசம்பந்தம், ஆர். நாகராஜன்	7	50
*178.	புகுமுக பௌதிகம்	டாக்டர் எம். ஏ. தங்கராஜ்	5	75
*179.	புகுமுக வகுப்புக் கணிதம்—I	கே. ராஜகோபாலன்	7	00
*180.	,, ,, —II	,,	3	00
*181.	புகுமுக வகுப்புக் கணித நூல்—I	டி. கோவிந்தராஜன், முத்துசாமி	7	00
*182.	,, ,, —II	,,	4	50
*183.	கணிதம்—ஓர் அறிமுகம்—I	ஆர். மகாதேவன்	4	75
*184.	,, ,, —II	,,	3	25
*185.	வேதியியல்	பி. டி. முனியப்பா, ஆர். முத்துலட்சுமி	7	00
*186.	புகுமுக வேதியியல்	சி. ஏ. பத்மநாபன்	5	50
*187.	விலங்கியல்	எஸ். ஆப்ரகாம்	4	00
*188.	புகுமுக விலங்கியல்	பெ. மா. அண்ணாமலை	7	25
*189.	புகுமுக வகுப்புத் தாவரவியல்	எஸ். சுந்தரம்	4	50

பட்டப் படிப்பிற்குரிய (B.Sc.) நூல்கள்

பௌதிகம் (Physics)

			ரூ.	பை
*190.	எந்திரவியல்—சிறப்புப் பாடம் (Book I)	ஆர். நாகராசன்	6	25
*191.	வெப்பவியல்—சிறப்புப் பாடம்	கே. நாச்சிமுத்து	5	25
*192.	செய்முறை பௌதிகம்—சிறப்புப்பாடம் (Book I)	டி. கமலக்கண்ணன், எஸ். கிருட்டிணசாமி	4	50
*193.	பௌதிகம்—துணைப்பாடம்—I (Book I)	பி. தங்கராஜன்	4	00
*194.	,, (Book II)	,,	3	00
*195.	செய்முறை பௌதிகம்—துணைப்பாடம்	கே. பாசுகரன், இரா. செயராம்	4	50
*196.	மின்னியல் காந்தவியல் (Book I)	டி. ஏ. கருப்பண்ணன்	4	75
*197.	ஒளியியல்-சிறப்புப்பாடம்	டாக்டர் வி. சண்முகசுந்தரம், டாக்டர் ஆர். சபேசன்	7	75

வேதியியல் (Chemistry)

*198.	செய்முறைக் கனிம வேதியியல்—சிறப்புப் பாடம்	டி. இராமலிங்கம்	2	25
*199.	பௌதிக வேதியியல் (Book I)	டி. சக்திவேலு	4	00
*200.	கனிம வேதியியல்—துணைப்பாடம்	சி. ஏ. பத்மநாபன்	6	50
*201.	கனிம வேதியியல் (Book I)	பி. டி. முனியப்பா	4	00
*202.	பொது பௌதிக வேதியியல்-துணைப்பாடம்	ஆர். துளசிதாஸ்	4	75

கணிதம் (Mathematics).

*203.	இயற்கணிதம்—சிறப்புப்பாடம் (Book I)	டி. கோவிந்தராஜன், கே. முத்துசாமி	4	25
*204.	தொகுமுறை வரைகணிதம்—சிறப்புப்பாடம்	ஆர். மகாதேவன்	2	00

*மூலநூல் (Original Book)

கணிதம் — (தொடர்ச்சி)

			ரூ.	பை.
*205.	எண்சார் கணிதம்—சிறப்புப் பாடம்	எம். எம். இராமசாமி	5	50
*206.	திரிகோண கணிதம்—சிறப்புப் பாடம்	வி. அரங்கநாதன்	3	25
*207	கணிதம்—துணைப்பாடம்	ஆர். அனுமந்தராவ்	6	00
*208	நிலையியல்—சிறப்புப்பாடம்	கே. இராஜகோபாலன்	5	00

புள்ளியியல் (Statistics)

*209	புள்ளியியல்—துணைப்பாடம்	எஸ். கருப்பையா	3	50

விலங்கியல் (Zoology)

*210.	முதுகெலும்பற்றவை—I—சிறப்புப் பாடம்	ஆர். முருகேசன்	11	50
*211.	,, —II—சிறப்புப் பாடம்	திருமதி எஸ். கே. வள்ளி	11	25
*212.	முதுகுநாணுள்ளவை—I—சிறப்புப் பாடம் (Book I)	திருமதி ராணி கந்தசுவாமி	8	00
*213.	,, —I (Book II)	,,	9	75
*214.	முதுகுதண்டுள்ளவை—II—சிறப்புப்பாடம்	திருமதி கிருஷ்ணவேணி நாராயணன்	11	75
*215.	முதுகெலும்பற்றவை—துணைப்பாடம்	என். இராமலிங்கம்	9	00
*216.	முதுகுநாணுள்ளவை — துணைப்பாடம்	வி. சேது	10	00

தாவரவியல் (Botany)

*217.	தாவர வெளி, உள்ளமைப்பியல்களும் வகைப்பாட்டியலும்—சிறப்புப் பாடம்	கே. ராஜசேகரன்	11	00
*218.	தாவரப் புற அமைப்பியல்	கே. பாலச்சந்திர கணேசன்	9	25
*219.	தாவர உள்ளமைப்பியல்	டாக்டர் ஏ. கோவிந்தராஜுலு	7	25

* மூலநூல் (Original Book)